

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir le Diplôme de Docteur de Troisième cycle
en Physique Supérieure

par

Claude EYMANN

Licencié ès-Sciences

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE MONOCRISTAUX D'OXYDE DE ZINC CONTENANT DES ÉLÉMENTS ACCEPTEURS

Soutenue le 29 février 1964

MM. les Professeurs :

G. MESNARD, Président

R. UZAN } Membres

G. ASCH } du Jury

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3°)

1963

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir le Diplôme de Docteur de Troisième cycle

en Physique Supérieure

par

Claude EYMANN

Licencié ès-Sciences

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE MONOCRISTAUX D'OXYDE DE ZINC CONTENANT DES ÉLÉMENTS ACCEPTEURS

Soutenue le 29 février 1964

MM. les Professeurs :

G. MESNARD, Président

R. UZAN } Membres

G. ASCH } du Jury

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3^e)

1963

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie

MM. DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
GAUTHIER Jean	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0035

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide de l'Université de LYON. Monsieur le Professeur MESNARD, directeur du laboratoire, a bien voulu s'occuper personnellement de notre étude et nous a permis de la mener à son terme. Nous lui exprimons ici notre reconnaissance la plus vive.

Toute notre gratitude va à Monsieur le Professeur UZAN et Monsieur le Professeur ASCH qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Monsieur DOLCE, chef de travaux, nous a grandement aidé à surmonter les difficultés de tout ordre que nous avons rencontrées. Nous le prions de trouver ici nos plus sincères remerciements.

Nous tenons enfin à remercier tous nos camarades, chercheurs et techniciens, et en particulier Madame CASTET et Messieurs ESTOUR et RAYNAUD, qui ont participé à la mise au point finale de ce mémoire.

PROPRIETES ELECTRONIQUES DE MONOCRISTAUX D'OXYDE DE ZINC
CONTENANT DES ELEMENTS ACCEPTEURS

INTRODUCTION

A - GENERALITES SUR L'OXYDE DE ZINC

On connaît depuis longtemps les propriétés et utilisations importantes de l'oxyde de zinc (luminescence, catalyse, peinture, électrophotographie). Toutefois, ce matériau est encore mal connu; le comportement est complexe et l'interprétation actuelle des propriétés est fragmentaire(1). Nous avons voulu préciser divers points concernant les propriétés électroniques de ZnO.

L'oxyde de zinc cristallise dans le réseau hexagonal compact du type wurtzite (structure B4) avec la coordinance 4. Les constantes du réseau sont de 3,24 Å pour le paramètre a et 5,20 Å pour le paramètre c , ce qui conduit à un rapport c/a de l'ordre de 1,61. La distance Zn-O varie entre 1,95 et 1,98 Å suivant la direction considérée. La symétrie tétraédrique n'est donc pas parfaite. Les rayons ioniques ont pour valeurs :

- Zn^{++} , 0,70 ; O^{--} , 1,32 , d'après Pauling,
- Zn^{++} , 0,78 ; O^{--} , 1,24 , d'après Goldschmidt.

Les liaisons Zn-O sont toutefois loin d'être parfaitement ioniques; La charge effective serait de 1,21 (2)(3). La densité théorique, déterminée aux rayons X, est d'environ 5,7 g/cm³, ce qui correspond à $4,2 \cdot 10^{22}$ molécules ZnO par cm³.

La plus grande partie des travaux publiés sur l'oxyde de zinc ont été effectués avec des échantillons frittés ou des couches minces.

Il est en effet difficile d'obtenir des cristaux de dimensions suffisantes pour une manipulation aisée; cependant leur emploi facilite grandement l'analyse des propriétés, de nombreuses influences parasites étant éliminées. Des procédés de préparation

de ces cristaux ont été donnés. Notre étude a été faite entièrement avec des monocristaux.

B - LA RESISTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC

Dans le domaine des propriétés électroniques, le principal problème est celui de la conductibilité électrique. L'oxyde de zinc se comporte comme un semi-conducteur de type n (4). La conductivité se situe en général entre 10^{-6} et $10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 300°K , suivant les échantillons. Cependant la valeur théorique de la conductivité calculée à partir de la bande interdite de 3,2 eV est de $10^{-25} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La différence entre la valeur attendue et la valeur expérimentale s'explique par un écart à la stoechiométrie dans la composition de ZnO , des atomes de zinc en excès jouant le rôle de donneurs. Nous nous sommes proposé d'obtenir et d'étudier des échantillons peu conducteurs. Nous allons indiquer comment se présente le problème, compte tenu des travaux antérieurs.

Il est théoriquement possible d'aboutir à la valeur intrinsèque, mais elle n'a pu être approchée qu'exceptionnellement jusqu'ici. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur des poudres finement divisées par W. Ruppel, H.J. Gerritsen et A. Rose (5). Ils obtinrent des résistivités, mesurées à la température ambiante, de l'ordre de 10^{17} ohm.cm . L'explication de ce résultat est simple. L'oxyde de zinc est relativement conducteur à cause d'un excès important de zinc. L'absorption d'oxygène rend la surface des cristaux de ZnO beaucoup plus résistante que la partie interne, par rétablissement plus ou moins accusé de la stoechiométrie et par suite du piégeage d'électrons en surface. La faible conductivité de poudres à grains fins (10^{-5} cm de diamètre) correspond ainsi à un effet de surface.

Pour les monocristaux, on n'a pu qu'exceptionnellement dépasser 10^9 ohm.cm . Les fortes résistivités n'ont d'ailleurs pas

été trouvées dans le cadre d'une recherche systématique du semi-conducteur intrinsèque, mais dans l'étude de l'influence de certaines impuretés sur des cristaux de ZnO .

Deux moyens se présentent pour l'obtention de faibles résistivités (indépendamment de l'élimination d'impuretés défavorables et des défauts de structure):

- Rétablissement de la stoechiométrie;
- Dopage par "accepteurs" (méthode de compensation).

1) Rétablissement de la stoechiométrie

Le recuit en atmosphère d'oxygène tend à rétablir la stoechiométrie des échantillons, comme l'ont montré divers auteurs (voir par exemple les références 6,7,8 et 9). Le nombre d'atomes injectés est fonction directe de la pression du gaz pendant le recuit. Il semble qu'en agissant sur la pression d'oxygène il soit possible de retrouver le composé intrinsèque, voire même d'obtenir une semi-conductivité de type p, avec un excès d'oxygène.

J.J. Lander (10) a calculé la pression d'oxygène nécessaire pour obtenir un échantillon de type p : on est conduit à des valeurs impraticables en laboratoire.

Le traitement des échantillons par l'oxygène permet donc de se rapprocher de la stoechiométrie, sans toutefois l'atteindre.

2) Dopage par accepteurs

Considérons le problème sur un plan général (11). Les éléments étrangers introduits peuvent se placer soit en position interstitielle, soit en position de substitution et ils peuvent être soit donneurs, soit accepteurs d'électrons; c'est le cas des accepteurs qui nous intéresse. Les éléments que l'on a pratiquement pu introduire en insertion se comportent comme des donneurs ;

l'excès de zinc en position interstitielle en est un exemple. Il faut donc examiner le cas de la substitution. Agissent alors comme des donneurs les éléments du groupe III remplaçant le zinc et du groupe VII remplaçant l'oxygène et comme accepteurs les éléments du groupe I remplaçant le zinc et du groupe V remplaçant l'oxygène.

Le rayon ionique de Goldschmidt de l'ion O^{--} étant de $1,24 \text{ \AA}$ les ions accepteurs se substituant à l'oxygène ne sauraient être beaucoup plus grands; un rayon ionique de $1,6 \text{ \AA}$ paraît être un maximum: or les rayons ioniques pour le groupe V dans l'état de charge convenable sont les suivants : N^{---} , $1,71 \text{ \AA}$; P^{---} , $2,12 \text{ \AA}$; As^{---} , $2,22 \text{ \AA}$; Sb^{---} , $2,45 \text{ \AA}$; aucun substituant de l'oxygène ne convient. Pour les substituants éventuels du zinc, les rayons ioniques sont : Li^+ , $0,60$; Na^+ , $0,95$; Cu^+ , $0,96$; H^+ , $1,33$; Rb^+ , $1,48$; Cs^+ , $1,69$; Ag^+ , $1,26$; Au^+ , $1,37$. Le rayon ionique de Zn^{++} étant de $0,78 \text{ \AA}$ les ions substituants ne sauraient avoir plus d'un angström de rayon.

Trois ions monovalents sont donc utilisables :

Li^+ , de rayon ionique $0,60 \text{ \AA}$,
 Cu^+ , de rayon ionique $0,96 \text{ \AA}$,
 Na^+ , de rayon ionique $0,95 \text{ \AA}$.

Thomas (12) et J.J. Lander (10) ont montré que le lithium peut agir comme donneur ou accepteur. En chauffant des cristaux de ZnO à des températures de l'ordre de $500^\circ C$ dans des vapeurs de Li ou en les plongeant dans des solutions diluées de Li dans Zn ou Hg , Lander provoqua une diffusion du lithium dans le cristal; le lithium se place alors interstitiellement et joue le rôle de donneur. Si le cristal est ensuite chauffé dans l'air, à $300^\circ C$, Li^+ peut se substituer à Zn^{++} et la résistivité augmente sensiblement. Il a été effectivement prouvé par des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique que cette substitution avait lieu (13).

D'après Lander, des résultats analogues seraient obtenus

avec l'ion Na^+ .

G. Bogner (14) et E. Mollwo (15) ont étudié l'influence du cuivre comme impureté dans des cristaux d'oxyde de zinc. Les monocristaux de G. Bogner étaient formés par condensation d'oxygène, de vapeurs de zinc et de cuivre. Les mesures montrent un accroissement de la résistivité par rapport au cristal non dopé. On en déduit qu'il y a eu déplacement d'ions Zn^{++} au profit d'ions Cu^+ .

Par contre, il a été reconnu qu'on ne pouvait incorporer de l'argent (15).

Il est facile de comprendre pourquoi du lithium en substitution joue le rôle d'accepteur: l'atome de lithium qui n'a qu'un électron périphérique tend à capter un électron de façon à acquérir le même nombre d'électrons externes que le zinc.

Il convient toutefois d'examiner si ces éléments ne peuvent pas exister en insertion. Le rayon du plus grand site interstitiel de ZnO est de l'ordre du rayon de l'ion O^{--} , soit $1,24 \text{ \AA}$. On peut y placer aisément nombre d'atomes et notamment les atomes de zinc en excès (voir, par exemple, les références 12, 16, 17, 18, 19, 20); toutefois les atomes susceptibles d'y jouer le rôle d'accepteurs ne pourraient s'y insérer; par contre les atomes de lithium, de sodium et de cuivre sont assez petits pour pouvoir exister dans les interstices. Ils se comportent alors comme des donneurs (20) (ils tendent à devenir des ions positifs comme les ions métalliques normaux du réseau). La question a été précisée notamment par Landier dans le cas du lithium.

C - BUT DU TRAVAIL

Les travaux concernant les propriétés électroniques de l'oxyde de zinc monocristallin sont encore peu nombreux, et un grand nombre de points n'ont pas été précisés. En particulier, on

n'a pas encore étudié de près le comportement des cristaux obtenus par la récente méthode de Nielsen et Dearborn (21), que nous avons essentiellement employée. Il était donc important d'entreprendre cette étude, et ceci d'autant plus que les résultats obtenus actuellement montrent que les défauts structuraux jouent un grand rôle; les défauts obtenus avec cette technique de préparation peuvent être assez différents de ceux que l'on obtient avec les méthodes plus classiques.

Ainsi nous nous sommes d'abord attachés à la préparation de monocristaux dans des conditions de pureté optima avec toutefois un écart à la stoechiométrie inévitable et nous avons étudié les propriétés électroniques de ces cristaux dont la conductibilité était de type n.

Par ailleurs, l'obtention de monocristaux d'oxyde de zinc intrinsèque est d'un grand intérêt pour la connaissance complète de ce semi-conducteur. Ceci entraînerait évidemment, par dopage approprié, la fabrication de cristaux de type p, qui permettraient en particulier la formation de jonctions p-n. Il est également possible, sur des cristaux d'oxyde intrinsèque, de mettre mieux en évidence les propriétés diélectriques et d'envisager certaines applications déjà soupçonnées (par exemple piézoélectricité).

Dans ces conditions, nous avons essayé de nous rapprocher du matériau intrinsèque en employant les techniques indiquées plus haut et notamment le dopage aux accepteurs. Les propriétés électroniques résultant de ces dopages ne sont pas encore bien connues. Par ailleurs nous avons employé non seulement une méthode nouvelle de préparation de monocristaux, mais aussi une méthode nouvelle d'introduction des impuretés.

Nous avons étudié les propriétés électroniques fondamentales, laissant de côté les phénomènes complexes de luminescence,

photoconductivité, etc... Nous n'avons considéré que les propriétés en masse, les effets de surface ayant été éliminés. L'interprétation des résultats sera faite en essayant notamment de préciser les niveaux énergétiques possibles pour les électrons dans l'oxyde de zinc et les mécanismes des transferts électroniques. Un résumé de l'état actuel de la question figure dans l'ouvrage de Kröger sur les cristaux imparfaits(22). Après leur préparation, les cristaux ont été maintenus à des températures assez basses pour qu'il n'y ait plus d'évolution de leur état quelle que soit l'atmosphère.

Nous n'avons pas étudié par suite le comportement à haute température, sous pression de vapeur de zinc, d'oxygène ou d'hydrogène; ce comportement a déjà été largement étudié; nous n'avons pas davantage étudié les mécanismes de diffusion qui sont intervenus lors de la formation des cristaux.

CHAPITRE I

FABRICATION DES MONOCRISTAUX

A - METHODE DE SCHAROWSKY

L'obtention de monocristaux est un problème délicat si l'on tient compte du fait qu'il est nécessaire d'obtenir des cristaux assez gros pour l'expérimentation. Nous distinguerons deux grandes méthodes.

Dans la méthode de Scharowsky, on obtient des monocristaux de ZnO à partir de la phase vapeur.

1) Principe

La difficulté essentielle dans la préparation de monocristaux d'oxyde de zinc réside dans le fait que ce composé ne peut pas être fondu à la pression atmosphérique; il se sublime et se dissocie. Il est donc impossible de fabriquer un monocristal par une méthode classique comme le "tirage". Mais on peut récupérer de petits cristaux sous forme d'aiguilles prismatiques, par condensation de la vapeur après sublimation (9).

Un certain nombre d'investigateurs ont alors développé le procédé que nous allons décrire où de la vapeur de zinc est mise en présence d'oxygène à une température voisine de 1150°C. Le zinc s'oxyde et peut se condenser en monocristaux lorsque certaines conditions expérimentales sont réalisées. C'est la méthode mise au point à Erlangen par Scharowsky (16) en 1953. Les cristaux

obtenus sont de fines aiguilles plates ou hexagonales transparentes. Leurs dimensions dépassent rarement 5 mm en longueur et 0,5 mm en largeur.

2) Mode opératoire

L'installation destinée à la fabrication de monocristaux à partir de la phase vapeur est représentée sur la figure 1.

Le four A est porté à une température voisine de 600°C, le four B à 1100°C. La vapeur de zinc (la pression de vapeur à cette température est de 1,6 cm de mercure) est transportée de A en B par un jet d'azote et d'hydrogène. Ce dernier gaz est en très faible quantité, mais sa présence est essentielle; il permet d'éviter une oxydation superficielle du zinc fondu; peut-être régularise-t-il aussi la formation des cristaux en agissant lui-même sur une partie de l'oxygène qui est mis en présence des vapeurs de zinc à l'extrémité C du tube de quartz. L'étranglement D évite l'afflux d'oxygène sur le zinc fondu. La réaction a donc lieu au voisinage de l'extrémité C ; il s'y forme en général une poudre fine de ZnO . L'obtention de monocristaux exige :

a) un débit régulier de vapeur de zinc et d'oxygène.

Pour cela la température du four A doit être maintenue constante. Le régulateur R_1 en limite les variations à 1°. Les flux d'azote, d'hydrogène et d'oxygène doivent également être stabilisés. Les faibles débits utilisés nécessitent un appareillage spécial que nous avons représenté sur la figure 2.

b) un débit convenable, déterminé empiriquement pour chacun des trois gaz, suivant les dimensions géométriques du tube de quartz, des fours, de l'étranglement, et les températures.

c) une position de l'extrémité du tube de quartz par rapport aux deux fours bien déterminée également à la suite d'essais.

La durée de l'expérience est en raison inverse de la température du four B.

3) Résultats expérimentaux

Nous avons expérimenté la méthode dans les conditions suivantes : les températures des fours A et B étant respectivement 600°C et 1100°C , les débits d'oxygène et d'azote ont été tous les deux fixés à $20\text{ cm}^3/\text{mn}$, celui de l'hydrogène à $1\text{ cm}^3/\text{mn}$. L'obtention de monocristaux nécessite une expérience de 2 heures.

Les cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles plates. Les dimensions obtenues variaient entre

2 et 6 mm pour la longueur ,
50 et 90 microns pour la largeur ,
5 et 10 microns pour l'épaisseur.

Ils sont transparents et de surface lisse.

B - PROCEDE DE NIELSEN ET DEARBORN

1) Principe

Les monocristaux sont obtenus à partir d'une solution dans le fluorure de plomb.

A partir d'une température voisine de 900°C , le fluorure de plomb est susceptible de dissoudre une quantité non négligeable d'oxyde de zinc. Un refroidissement très lent de la solution obtenue permet de recueillir des monocristaux de ZnO de grandes dimensions. Kubo(23) a employé une méthode que l'on peut rapprocher de la précédente : les cristaux sont obtenus par réaction du fluorure de zinc avec l'air. Nous n'avons pas expérimenté ce procédé.

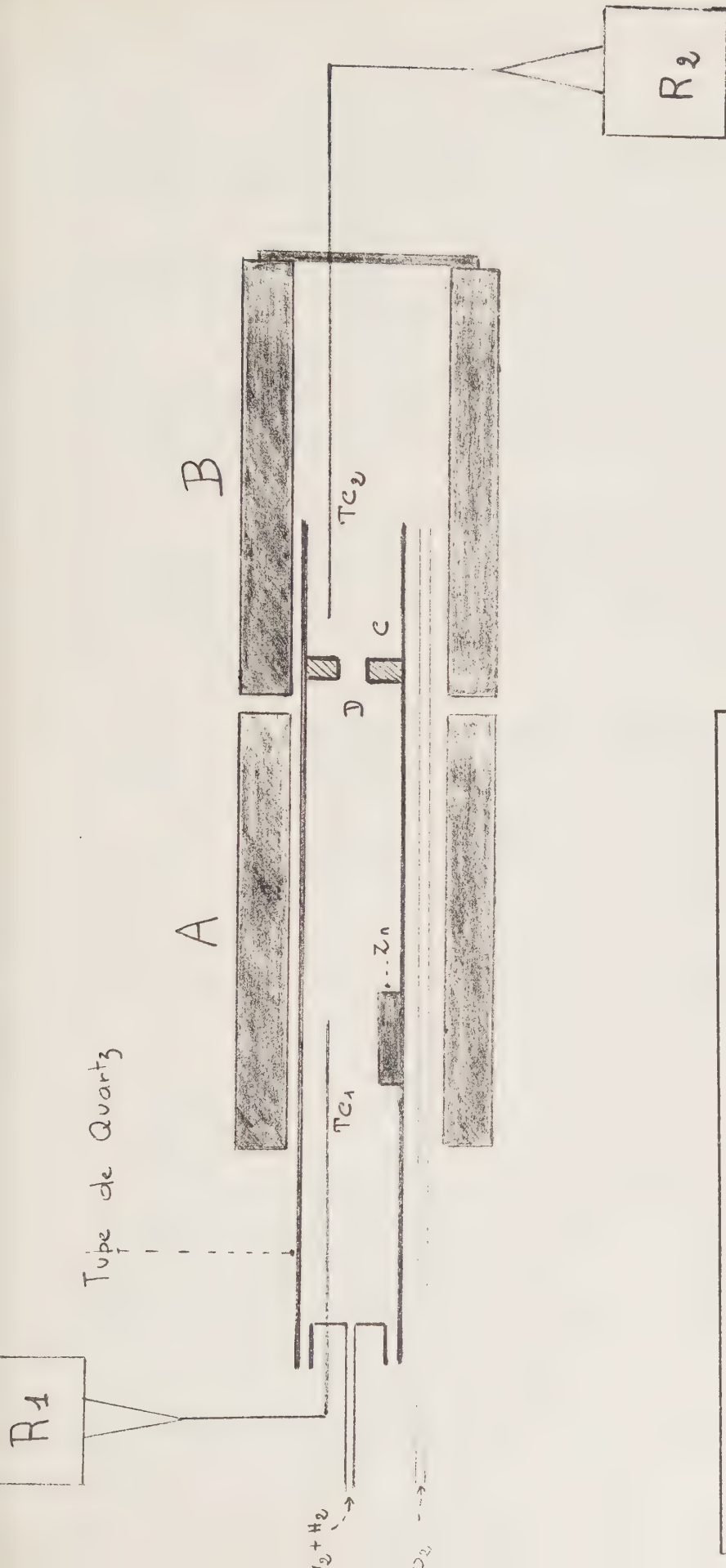


FIGURE 1

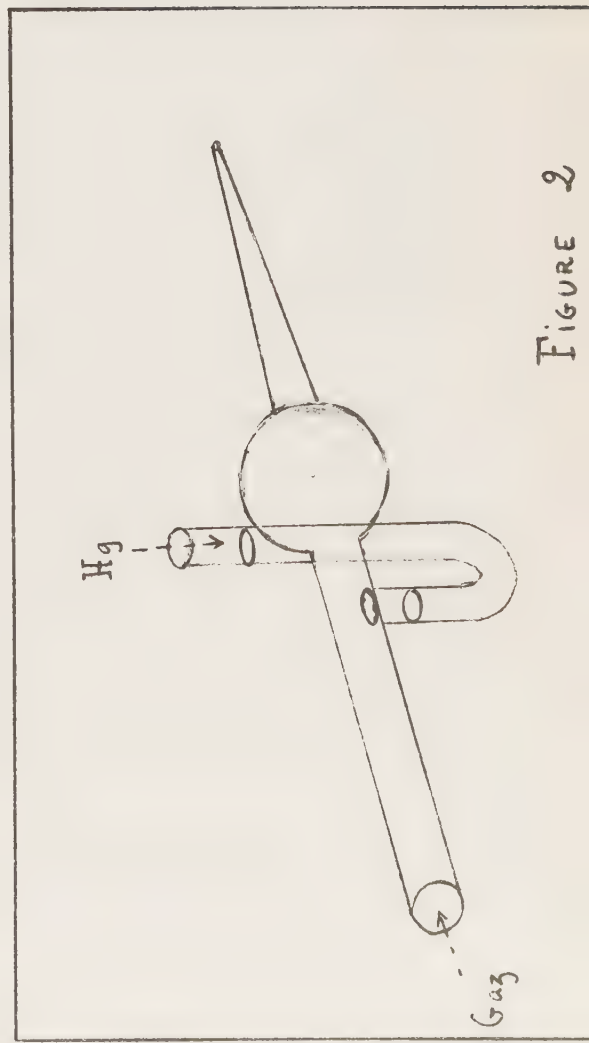


FIGURE 2

2) Mode opératoire

L'opération de refroidissement s'effectue à partir de températures comprises entre 1050°C et 1150°C. On a utilisé un four à baguettes de carbure de silicium.

Le mélange $\text{PbF}_2\text{-ZnO}$ est placé dans un creuset de platine. Le fluorure de plomb étant assez volatil à ces températures, il est indispensable de fermer le creuset au moyen d'un couvercle hermétique.

La montée en température ne nécessite pas de précautions spéciales. Le traitement s'effectue ensuite durant 4 heures. La température est ramenée à 800°C à raison d'une diminution de 10° par heure. Les deux corps sont alors à l'état solide et le dernier refroidissement peut être plus brutal.

La régulation de température est effectuée par un programmeur automatique à came.

Les cristaux de ZnO sont pris dans la masse du fluorure de plomb. Nous ne connaissons pas de solvant susceptible de séparer les deux corps, mais leur adhérence mutuelle n'est pas très grande. Il suffit donc de briser la masse de PbF_2 pour récupérer les monocristaux, qui s'en détachent aisément.

A 1150°C, les cristaux croissent essentiellement suivant leur axe a et ont la forme de feuilles plates hexagonales. Le rapport des croissances suivant l'axe c et l'axe a est de l'ordre de 1/50. A 1050°C, ils croissent surtout suivant leur axe c et ont la forme de bâtonnets hexagonaux; le rapport des croissances dans les deux directions est de l'ordre de 10. Les températures intermédiaires permettent d'obtenir des valeurs du rapport des croissances dans les deux directions échelonnées entre 1/50 et 10. La méthode est donc très commode.

Les valeurs absolues des dimensions dépendent essentiellement de celles du creuset utilisé. Avec un volume de 100 ml ,

Nielsen a obtenu des cristaux de 5cm. de diamètre.

3) Résultats expérimentaux

a) Creuset en platine de 15 ml.de volume(diamètre de la base: 20 mm ; diamètre du couvercle: 30 mm ; hauteur : 30 mm). Les quantités de produits utilisés étaient respectivement:

20 g pour le fluorure de plomb,

2,2 g pour l'oxyde de zinc.

Les cristaux obtenus à 1150°C atteignaient un diamètre de l'ordre de 10 mm pour une épaisseur de 0,1 mm. Pour une température de 1050°C, ils ont une longueur de l'ordre de 10 mm pour un diamètre de 1 mm. Ils ont une surface lisse, sont transparents et très légèrement teintés (jaune-vert).

b) Creuset en platine de 23 ml de volume (diamètre de la base: 40 mm; diamètre du couvercle: 45 mm ; hauteur: 15 mm). On obtient des cristaux plus gros. Les dimensions moyennes pour les cristaux plats étaient les suivantes: diamètre: 20 mm; épaisseur : 0,1 mm.

C - TRAITEMENT SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE

1) Mode opératoire

Les cristaux obtenus par la méthode de Nielsen ont été traités de deux manières :

a) Chauffage à 1000°C pendant 12 heures à l'air.

b) Chauffage à 1000°C pendant 12 heures sous une pression d'oxygène de 3 kg/cm². Un refroidissement rapide(trempe) permet alors de "figer" le cristal. Les atomes d'oxygène introduits dans le cristal subsistent ainsi à la température ambiante.

Le four à oxygène a été réalisé à partir d'un four à air à baguettes chauffantes. On y introduit une gaine d'alumine

frittée spéciale. Cette gaine est fixée directement sur la bouteille d'oxygène.

2) Résultats obtenus

Le recuit à l'air de plusieurs échantillons nous a permis de constater une augmentation de la résistivité d'une puissance de 10 par rapport au cristal non traité; le recuit sous une pression de 3 kg d'oxygène, de 2 puissances de 10.

La stoechiométrie du composé a donc été améliorée comme nous l'attendions.

D - INTRODUCTION D'IMPURETES

a) Lithium : au mélange $\text{PbF}_2\text{-ZnO}$ est ajoutée une faible quantité de LiOH . Les concentrations de LiOH étaient de l'ordre de 0,1 g à 5 g pour 20 g de PbF_2 et 2,2 g de ZnO . Le cristal est obtenu à partir de ce mélange en conservant la méthode indiquée plus haut.

b) Sodium : la lithine est remplacée par de la soude avec une concentration du même ordre.

c) Cuivre : l'oxyde cuivrique CuO remplace la lithine. A la température de formation des cristaux, l'ion Cu^{++} de l'oxyde devient Cu^+ , et c'est du cuivre cuivreux qui s'introduit dans le cristal. On a opéré avec des concentrations du même ordre qu'avec les autres dopants.

Les proportions d'impuretés dans le cristal obtenu seront moins importantes que ces proportions de départ.

Cette façon d'incorporer les impuretés pendant la formation du cristal à partir d'une phase liquide est nouvelle; le plus souvent les impuretés sont introduites dans l'oxyde de zinc à partir d'une phase vapeur ou même par diffusion dans le cristal déjà formé (voir par exemple les références 10, 24, 25 et 26). Dans le cas

des poudres on utilise souvent des moyens beaucoup plus simples tels que le chauffage du mélange dans un liquide.

E - METALLISATION

Les cristaux ont été utilisés tels quels pour certains essais (par exemple mesures optiques). Pour d'autres il convenait de les métalliser de façon à réaliser des contacts ohmiques.

Les précédents expérimentateurs ont eu recours à divers procédés: métaux évaporés sous vide, par exemple zinc, argent aux basses températures, or ou platine aux températures élevées: dépôts au pinceau ou par électrolyse, par exemple de nickel(27) ou de graphite.

Nous avons utilisé les deux procédés suivants: emploi de vernis à l'argent, contacts à l'indium(18).

Sur les contacts à l'argent, on peut presser une électrode ou souder un fil à l'étain.

La métallisation à l'indium permet de diminuer le bruit des contacts, ce qui est nécessaire dans certaines mesures.

CHAPITRE II

CONTROLE DES ECHANTILLONS

Avant l'étude des propriétés de nos échantillons monocristallins, nous avons effectué diverses opérations de contrôle.

La bonne cristallisation de l'oxyde de zinc a été d'abord mise en évidence par une étude des échantillons aux rayons X.

L'hypothèse d'une semi-conductivité due à un écart à la stoechiométrie a été vérifiée par la mise en évidence des phénomènes de chemisorption et de photodésorption.

Enfin la détermination des quantités d'impuretés introduites nécessite des analyses chimiques ou spectroscopiques des cristaux.

A - CHEMISORPTION ET PHOTODESORPTION DE L'OXYGENE

Cette étude a été faite plus particulièrement sur des cristaux préparés par croissance à partir de la phase vapeur.

a) Principe

La faible résistivité d'un oxyde de zinc non dopé est due aux atomes de zinc en excès. Cependant, la stoechiométrie du composé tend à se rétablir en surface, par apport de l'oxygène de l'air, qui non seulement pénètre dans l'oxyde, mais aussi s'adsor-

be à la surface sous forme d'ions O^{--} par emprunt des électrons au cristal. Ceci explique les grandes valeurs des résistivités superficielles de ZnO en face des résistivités volumiques. Mais une irradiation aux rayons ultra-violets des échantillons placés sous vide élimine les ions O^{--} selon le mécanisme suivant :



d'où une variation de résistivité.

Ces phénomènes ont été étudiés en détail par de nombreux auteurs (voir, par exemple, les références 5, 28, 29, 30, 31). Nous n'employons ce phénomène que pour mettre en évidence qualitativement l'état de non stoechiométrie des cristaux.

b) Mode opératoire

Les cristaux obtenus par la méthode de Scharowsky ont une épaisseur faible devant leurs autres dimensions. Il est donc logique de s'attendre lorsqu'on mesure la résistance suivant la longueur à des effets de surface importants. Un appareillage a été conçu pour mettre en évidence sur ces échantillons les phénomènes de chemisorption et de photodésorption (fig.3).

Le cristal est posé sur deux lames métalliques servant aussi d'amenées de courant. Deux pointes s'appuyant sur la zone du cristal parcourue par le courant servent de prises de potentiel; elles sont reliées à un galvanomètre placé en série avec une résistance élevée.

L'effet de volume étant négligé pour ces cristaux très minces, on peut considérer le courant traversant le galvanomètre comme proportionnel à la résistivité superficielle pour un courant déterminé à travers l'échantillon.

Le montage était fait sur une platine en plexiglas et placé sous une cloche où est maintenu un vide de 10^{-5} mm de mercure.

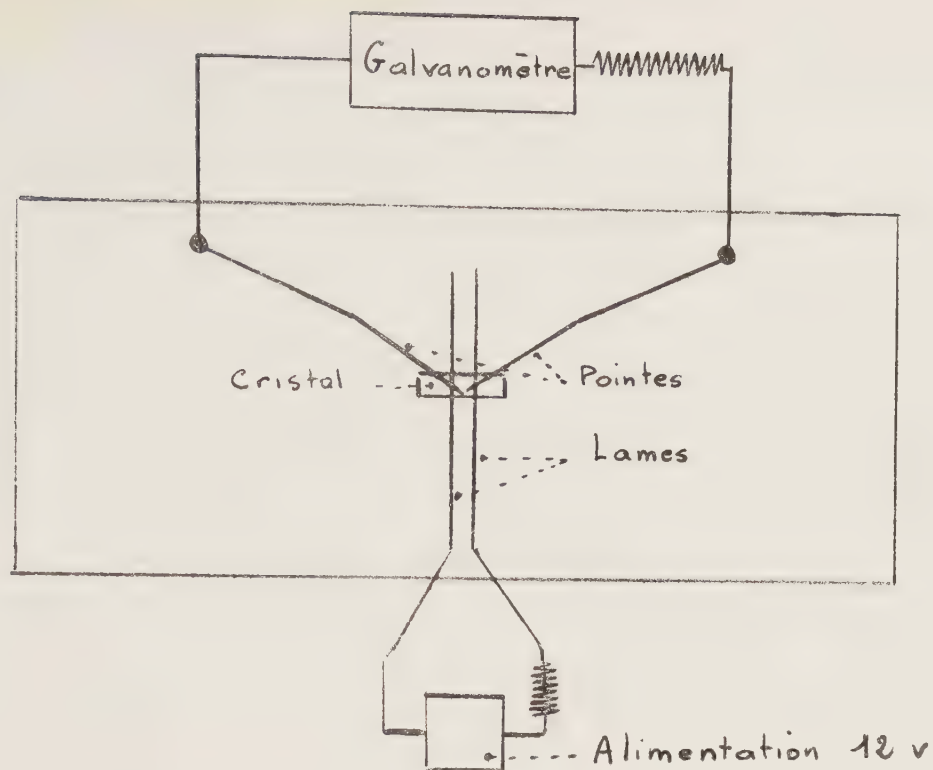
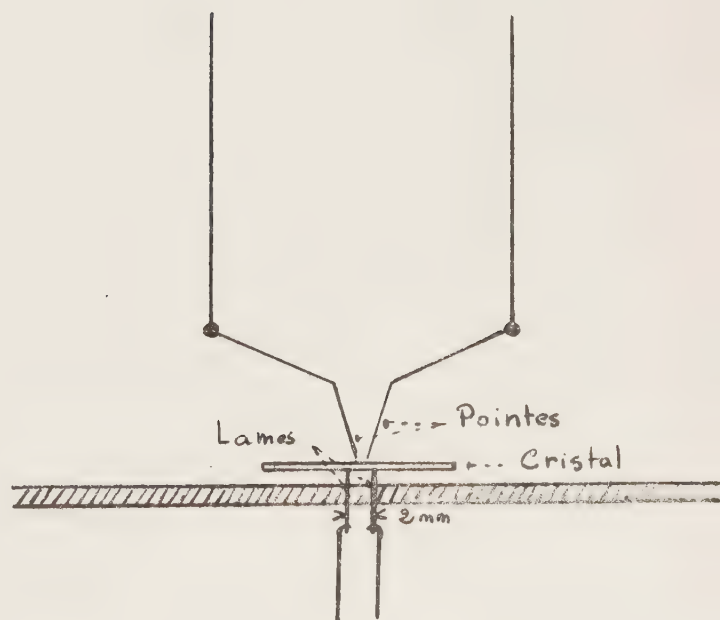
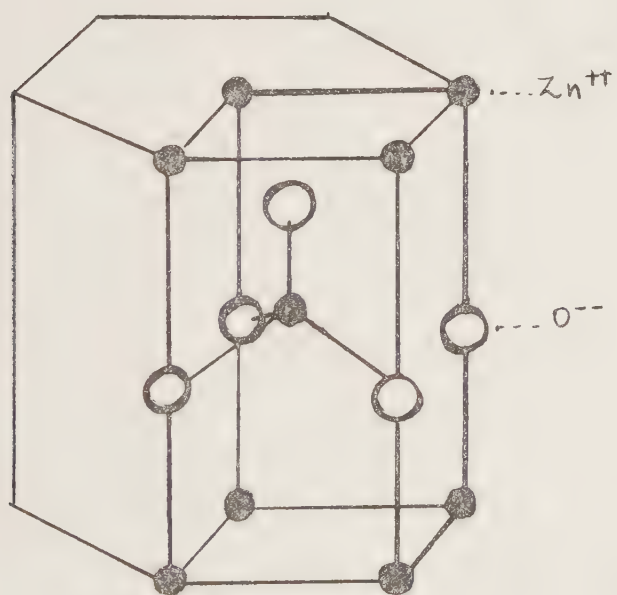


FIGURE 3



URE 4

Deux expériences ont été réalisées: l'une utilisant la lumière du jour, l'autre une lampe à rayons ultra-violet.

c) Résultats

Après 4 heures d'irradiation à la lumière solaire, le courant traversant le galvanomètre passe de I_0 à $I_0/20$.

Après le même temps d'irradiation par une lampe U-V (puissance: 125 watts) le courant passe de I_0 à $I_0/200$.

Il est à noter que la lampe U-V était placée sous la cloche à vide, qui n'a alors aucun effet filtrant.

Nous avons donc, dans le cadre d'un contrôle des cristaux, mis en évidence une des propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc.

B - CONTROLE AUX RAYONS X

Le contrôle structural des échantillons a été fait aux rayons X. Afin de vérifier la cristallisation et la structure hexagonale des cristaux obtenus à partir du mélange $Pb F_2-ZnO$, nous avons fait des diagrammes de Laue. Les échantillons examinés sont des cristaux minces, avec un rapport de dimensions suivant c et a égal à 1/50, et des bâtonnets, avec un rapport de dimensions suivant c et a égal à 10.

La maille est représentée sur la figure 4.

La symétrie hexagonale est mise en évidence sur le diagramme de la figure 5 (axe de symétrie d'ordre 6): le faisceau de rayons X est alors parallèle à l'axe c.

La figure 6 représente un diagramme de cristal tournant (anticathode de cuivre, périmètre de la chambre: 240 mm, axe a parallèle à l'axe de la chambre), à partir duquel on a pu retrouver

les résultats bien connus concernant les paramètres de ZnO (32)(33)(34).

Des mesures très précises permettent d'ailleurs d'évaluer l'écart à la stoechiométrie à l'aide des rayons X (6)(35).

Ces diagrammes concernent des cristaux non dopés. Il était important de déterminer la structure dans le cas des cristaux fortement dopés dont nous avons étudié les propriétés électroniques.

On peut s'attendre d'une part à une modification de paramètre, d'autre part à une distorsion du réseau et même à l'apparition de surstructures.

Le diagramme de Laue d'un oxyde de zinc dopé avec 10^{20} atomes de lithium par cm^3 ne manifeste pas de différence nette avec le cas de l'oxyde non dopé. On peut donc affirmer que nous travaillons sur des cristaux dont la structure générale est conservée même en présence des impuretés qui semblent se placer normalement dans le réseau de l'oxyde de zinc.

Des expériences plus sensibles ont permis de déceler la présence de défauts dans certains cristaux, et notamment de macles.

C - ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES IMPURETES

On a mis en évidence la présence des impuretés Li, Cu et Na dans les cristaux dopés par analyse spectrographique. L'existence dans le spectre du cristal de raies dues à une impureté est vérifiée par comparaison directe avec le spectre de l'impureté, réalisé sur le même cliché.

Une analyse quantitative est possible par cette méthode; elle est cependant délicate pour les plus faibles proportions, et n'a pas été faite.

La spectrométrie de flamme permet aussi la mise en évidence qualitative des impuretés. Une analyse quantitative n'a pu être effectuée, la stabilité de la flamme dans l'appareillage utilisé n'étant pas suffisante compte tenu des quantités à doser.

La fluorescence X pourrait également être utilisée(36).

D - ANALYSE CHIMIQUE

C'est en définitive à l'analyse chimique que nous avons eu recours. Lorsqu'elle n'a pu être faite, on a évalué les proportions d'impuretés par extrapolation ou par analogie.

L'analyse chimique peut d'abord être utilisée pour la détermination de l'excès de zinc dans les cristaux non dopés. Plusieurs méthodes sont possibles. L'une d'elles(8)(37) consiste à attaquer l'oxyde par un acide convenable; l'excès de zinc se transforme en sel de zinc avec un dégagement d'hydrogène que l'on mesure. Compte tenu des renseignements que les travaux antérieurs ont apportés sur la relation entre l'écart à la stoechiométrie et la conductivité, cette détermination directe, d'ailleurs délicate, n'a pas été faite pour nos échantillons.

En ce qui concerne les atomes étrangers, il faut des méthodes à grande sensibilité. Une telle analyse n'existe pas pour le sodium. Pour le cuivre et le lithium, nous avons adopté des méthodes colorimétriques. On se ramène dans ces méthodes à la détermination de l'absorption d'une solution.

Supposons qu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une épaisseur e de la solution. Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution et I son intensité à la sortie. Soit c la concentration de l'impureté cherchée. Cette concentration est donnée par la loi de Beer:

$$\log I_0/I = \epsilon .e.c \ ;$$

e est exprimée généralement en centimètres et c en grammes par litre.

On a utilisé le dosage par la dithizone pour la détection du cuivre.

Le dosage par le thoron a permis de déterminer les proportions de lithium.

a) Dosage du cuivre

Vers un pH de 0,5 et au dessus, le dithizonate de cuivre, violet rouge, est extrait par le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. Pour la longueur d'onde 0,430 micron, le coefficient d'extinction molaire est de 22000. Il est de 25000 à 0,508 micron et de 35000 à 0,620 micron. Le mode opératoire est le suivant:

les cristaux d'oxyde de zinc sont dissous dans l'acide chlorhydrique. A 20 ml de cette solution, on ajoute 20 ml de solution de dithizone. La colorimétrie est effectuée à 0,508 ou 0,620 micron.

b) Dosage du lithium

Le lithium donne avec le thoron(acide 2-(2-hydroxy-3, 6-disulfo-1 naphtylazo) benzène arsonique) une coloration orangée. La présence d'acétone rend la réaction plus sensible. Le coefficient d'extinction spécifique est de 6000 pour une longueur d'onde de 0,486 micron.

De la même manière, les cristaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution est neutralisée par de la soude. A 1 ml de cette solution, on ajoute: 0,2 ml de potasse, 7 ml d'acétone et 1 ml de thoron. On complète à 10 ml. Après 30 minutes d'attente, la colorimétrie est effectuée à 0,485 micron par rapport à une solution de référence contenant tous les réactifs.

c) Résultats

Pour le lithium, la méthode était suffisamment sensible pour permettre le dosage de nos différents échantillons.

Ainsi, pour une introduction de 0,1 g de LiOH dans le mélange initial en vue de la préparation du monocristal (pour 2,2 g de ZnO) on a obtenu :

$$\log I_0/I = 0,08 ,$$

L'épaisseur de la cuve était de 1 cm.

La concentration en lithium obtenue est de 1,3 g/cm³. Ceci correspond dans le cristal à 0,0016 mg de lithium pour 9 mg d'oxyde de zinc. Cela fait une proportion en poids de lithium par rapport au zinc de 1/4500, et une proportion en atomes de 1/480. En admettant que le nombre d'atomes de zinc par cm³ est de $4,2 \cdot 10^{22}$, on obtient pour le lithium:

$$9 \cdot 10^{19} \text{ atomes par cm}^3.$$

Une telle concentration est importante vis-à-vis de ce que l'on introduit couramment dans les semi-conducteurs pour en altérer les propriétés électriques. Le dopage est donc très efficace. Des proportions plus importantes ont été obtenues avec 1 g et 5 g de LiOH au départ. Toutefois, on remarque que l'on incorpore au cristal beaucoup moins d'impuretés qu'il aurait pu s'en introduire d'après les quantités mélangées lors de la fabrication du cristal: la solubilité des impuretés est donc très limitée, ou bien le coefficient de partage entre le solide qui se forme et le bain à base de fluorure de plomb est faible. D'ailleurs, le taux de lithium introduit n'est pas proportionnel au poids initial: avec 1 g de LiOH, on obtenait $2,6 \cdot 10^{20}$ atomes par cm³.

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux qui ont été obtenus, également sur des monocristaux, par Lander utilisant une autre technique de dopage: Lander obtient des concentrations moins importantes.

Pour le cuivre, la méthode était moins sensible et en définitive ce sont les résultats obtenus pour le lithium qui nous ont permis d'évaluer approximativement les densités d'atomes d'impuretés des échantillons dopés au sodium et au cuivre.

Ces impuretés sont obtenues à des concentrations certainement très inférieures pour des quantités équivalentes au départ, car les rayons ioniques sont moins favorables; il faut aussi tenir compte du fait que, pour une même proportion en masse, la proportion atomique pour le sodium et le cuivre est très inférieure à celle du lithium (rapports 3 et 1 respectivement environ, au lieu de 9 pour le lithium). C'est pourquoi on peut penser que les concentrations de défauts des cristaux dopés au cuivre et au sodium étaient respectivement de l'ordre de 10^{18} et $3 \cdot 10^{18}$ par cm^3 pour 0,1 g de CuO et NaOH . Mais c'est une proportion déjà importante pour un semi-conducteur.

Il n'apparaît pas qu'il y ait eu précipitation d'impuretés, par exemple suivant des dislocations, ainsi que cela a été quelquefois obtenu (10)(38).

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

A - MESURE DE LA CONDUCTIVITE

1) But des mesures

La détermination de la conductivité électrique en masse ∇ est très importante : d'une part, dans divers emplois de l'oxyde de zinc, la conductibilité joue un rôle important; d'autre part la mesure de ∇ nous renseigne sur deux grandeurs fondamentales, la densité des porteurs n et leur mobilité μ , en vertu de la relation

$$\nabla = ne\mu$$

(relation valable pour une seule catégorie de porteurs, qui s'applique au cas de ZnO).

On n'obtient toutefois que le produit $n\mu$; une mesure simultanée de l'effet Hall permet de déterminer séparément n et μ . Mais divers travaux antérieurs (voir par exemple les références 18 et 24) nous permettent d'avoir une idée assez précise de la valeur de μ dans nos échantillons. Cette valeur dépend des imperfections et des impuretés du cristal, mais dans des proportions peu considérables et même la mobilité pour les échantillons frittés n'est pas beaucoup inférieure à la mobilité dans les monocristaux. Nous pouvons adopter pour μ la valeur constante $10^2 \text{ cm}^2/\text{sec.volt}$. En fait, μ varie avec la température T , mais la variation de ∇ sera beaucoup plus importante en général; elle traduit essentiellement la variation de n . Les principaux renseignements sont obtenus dans

l'étude de cette variation de ∇ en fonction de T.

Il convient d'effectuer les mesures dans un domaine de températures assez étendu. On évitera toutefois les très basses températures où des effets de surface pourraient devenir appréciables.

Il y a en effet toujours une conduction de surface et une conduction de volume intervenant en parallèle, et la conductivité superficielle, qui varie moins vite avec la température que la conductivité volumique, se manifeste davantage aux basses températures. Mais avec nos cristaux plats, de très faible épaisseur, métallisés sur les faces, la contribution superficielle, qui n'intervient que sur les bords, reste très faible; ceci a été vérifié par la quasi-impossibilité de mettre en évidence le phénomène de photo-désorption sur ces cristaux.

On a par ailleurs évité les températures trop élevées afin d'empêcher toute évolution de l'échantillon.

On peut espérer par ces mesures préciser la position des niveaux d'énergie des électrons et notamment des niveaux dûs aux impuretés ou défauts. Cette détermination se fait à partir des valeurs des énergies d'activation E associées dans la représentation classique de $\text{Log } \nabla$ en fonction de $1/T$ à la pente p des droites que la théorie permet de prévoir; on a (le logarithme étant népérien) la relation :

$$p = - E/k$$

où k (constante de Boltzmann) vaut $0,86 \cdot 10^{-4}$ eV. On a en effet:

$$\nabla = \nabla_0 \exp -E/kT.$$

2) Mode opératoire

Les mesures ont été effectuées sur les cristaux purs avec divers écarts à la stoechiométrie et sur les cristaux dopés au lithium, au sodium et au cuivre, dans un domaine de tempéra-

tures allant de 100°K à 650°K . Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés, l'un pour les températures inférieures à la température ambiante (de 100 à 300°K), l'autre pour les températures supérieures à la température ambiante (de 300 à 650°K).

Dans le premier dispositif, représenté sur la figure 7, le cristal plat, avec une épaisseur de l'ordre de $1/10$ de mm, est argenté par vernis à l'argent et deux contacts sont pris par soudure à l'étain. Un jet d'azote, à débit très faible, continu pendant la mesure, et porté à la température de l'échantillon grâce à une circulation préalable dans un bain d'huile, évite la formation d'une couche de glace sur le cristal.

Dans le deuxième dispositif, représenté sur la figure 8, le cristal est argenté de la même manière, mais les contacts sont pris par pression grâce à un ressort, la soudure ne permettant pas d'atteindre des températures assez élevées. Le chauffage est assuré par un four réalisé avec un enroulement de fil "Thermocoax".

On s'est assuré que les contacts étaient pratiquement ohmiques et très peu résistants et qu'il n'y avait en outre pas de couche résistante au voisinage (comme cela se produit, ainsi qu'on l'a vu plus haut, pour une partie du cristal laissée au contact direct de l'air). On pouvait donc déterminer la résistance d'après le courant et la tension appliquée à l'échantillon, mais on a contrôlé dans divers cas la conductivité mesurée par cette méthode avec la conductivité déterminée par la méthode classique des 4 pointes appliquée au cas des lames minces.

Il n'y avait enfin pas d'influence sensible de l'atmosphère de mesure et en particulier de la pression d'oxygène.

B - RESULTATS

Nous présenterons seulement quelques résultats typiques pour les diverses catégories; il y a une certaine dispersion d'un échantillon à l'autre. On représentera $\log \nabla$ en fonction de $1/T$.

On pourra toujours assimiler plus ou moins les courbes à des droites; on notera les valeurs correspondantes de E et ∇_0 sur des tableaux. On notera aussi la conductivité ∇_{300} et la densité n_{300} des électrons à la température ambiante (300°K). On notera enfin $n_0 = \nabla_0 / e \mu$ qui est en principe une limite supérieure de la densité des donneurs. La concentration N des atomes d'impuretés est aussi indiquée approximativement sur les tableaux.

D'après le sens de l'effet redresseur et l'effet thermo-électrique, on a vérifié que l'on avait toujours affaire à une conductibilité de type n .

1) Cristaux non dopés (fig.9)

α) Cristaux non traités

Les conductivités sont en général élevées et les énergies d'activation faibles comme on le voit pour la courbe 1. On a toutefois pu obtenir dans certaines fabrications des cristaux plus résistants avec E plus élevée, comme l'indique la courbe 2.

β) Cristaux purs chauffés 12 heures à l'air à 1000°C .

L'échantillon qui a donné la courbe 2 a été chauffé à l'air; on a obtenu alors la courbe 3, pas très différente de la courbe 2. Un tel traitement diminue bien l'écart à la stoechiométrie, mais dans une faible proportion.

2) Cristaux dopés au sodium (fig.10)

Nous présentons ici deux courbes: elles correspondent à un dopage modéré; la courbe 1 est un peu anormale, la courbe 2 représente le cas le plus courant. Les éléments accepteurs ont bien provoqué en moyenne une diminution de conductivité, mais les cristaux sont toujours de type n .

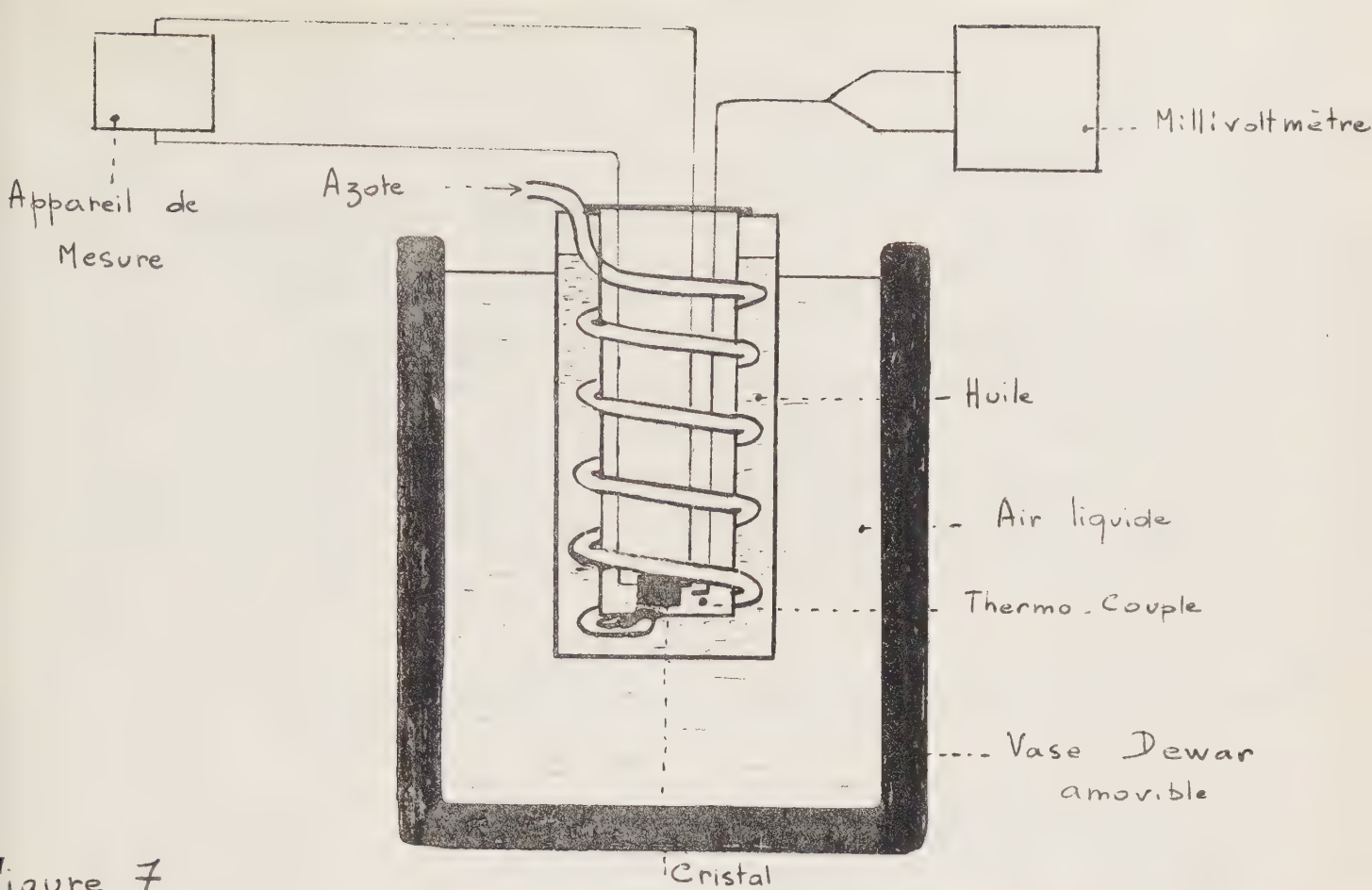
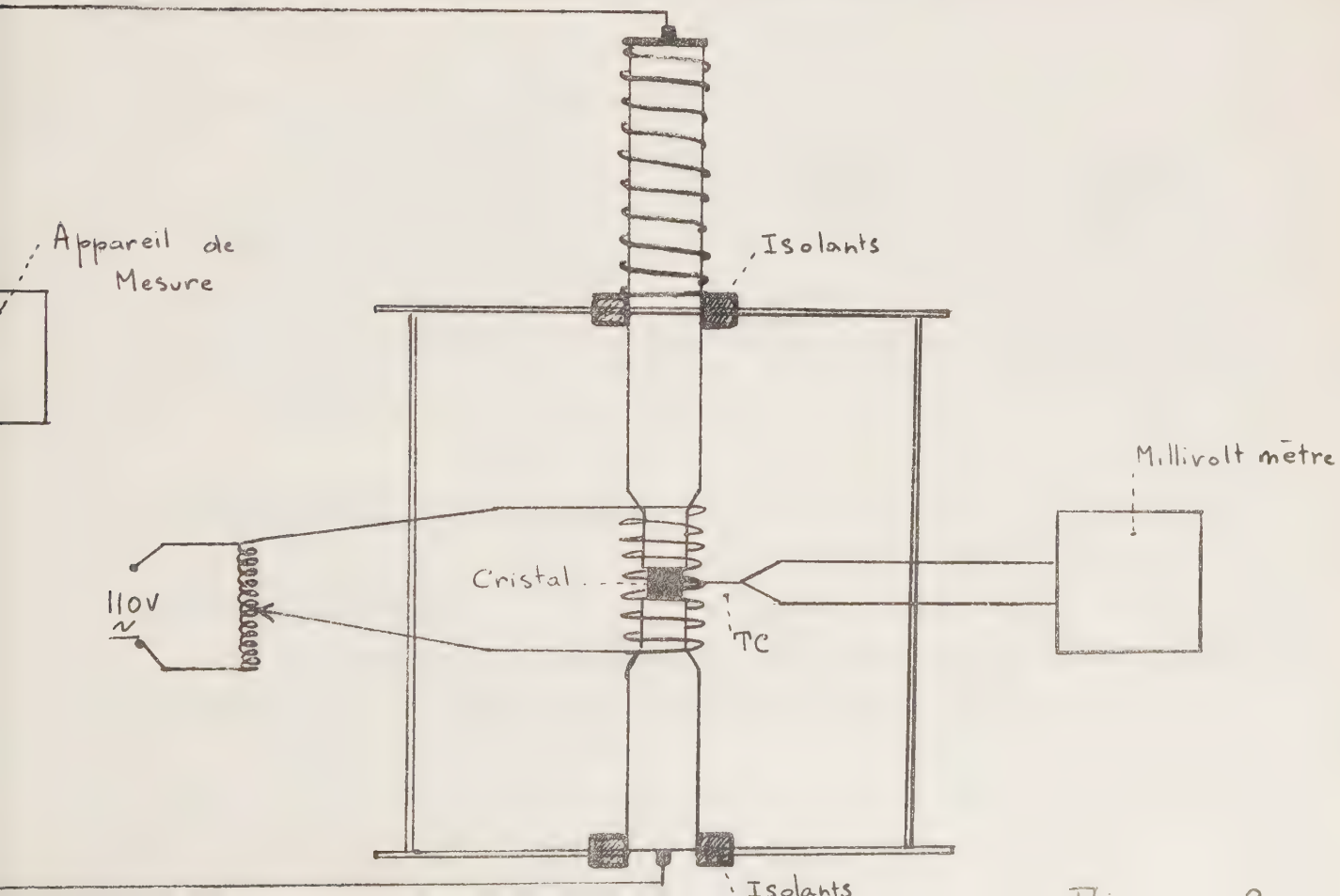


Figure 7.



3) Cristaux dopés au cuivre (fig.11)

α) Cristaux non traités.

Nous donnons ici 4 courbes: les 3 premières correspondent à un même dopage. On voit qu'il y a une nette dispersion dans les valeurs obtenues, mais en moyenne le cuivre joue son rôle d'accepteur, le cristal étant toutefois toujours de type n. Le phénomène s'accuse avec des proportions plus élevées de cuivre (courbe 4); cette courbe manifeste assez nettement 2 parties ayant des pentes distinctes.

β) Cristaux chauffés 12 heures sous une pression de 3 kg/cm² d'oxygène à 1000°C.

On a traité l'un des cristaux modérément dopés dans l'oxygène; on obtient la courbe 5 qui met en évidence une compensation supplémentaire de l'excès de donneurs par l'incorporation d'oxygène.

4) Cristaux dopés au lithium (fig.12)

On a opéré ici jusqu'à des concentrations nettement plus élevées. Les 3 courbes montrent l'augmentation progressive de la résistivité en même temps que de l'énergie d'activation; on se rapproche du semi-conducteur intrinsèque et des proportions plus importantes permettraient peut-être de passer à un semi-conducteur du type p.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Cristaux non dopés

Il convient de confronter nos résultats avec les résultats antérieurs en considérant essentiellement ceux qui sont

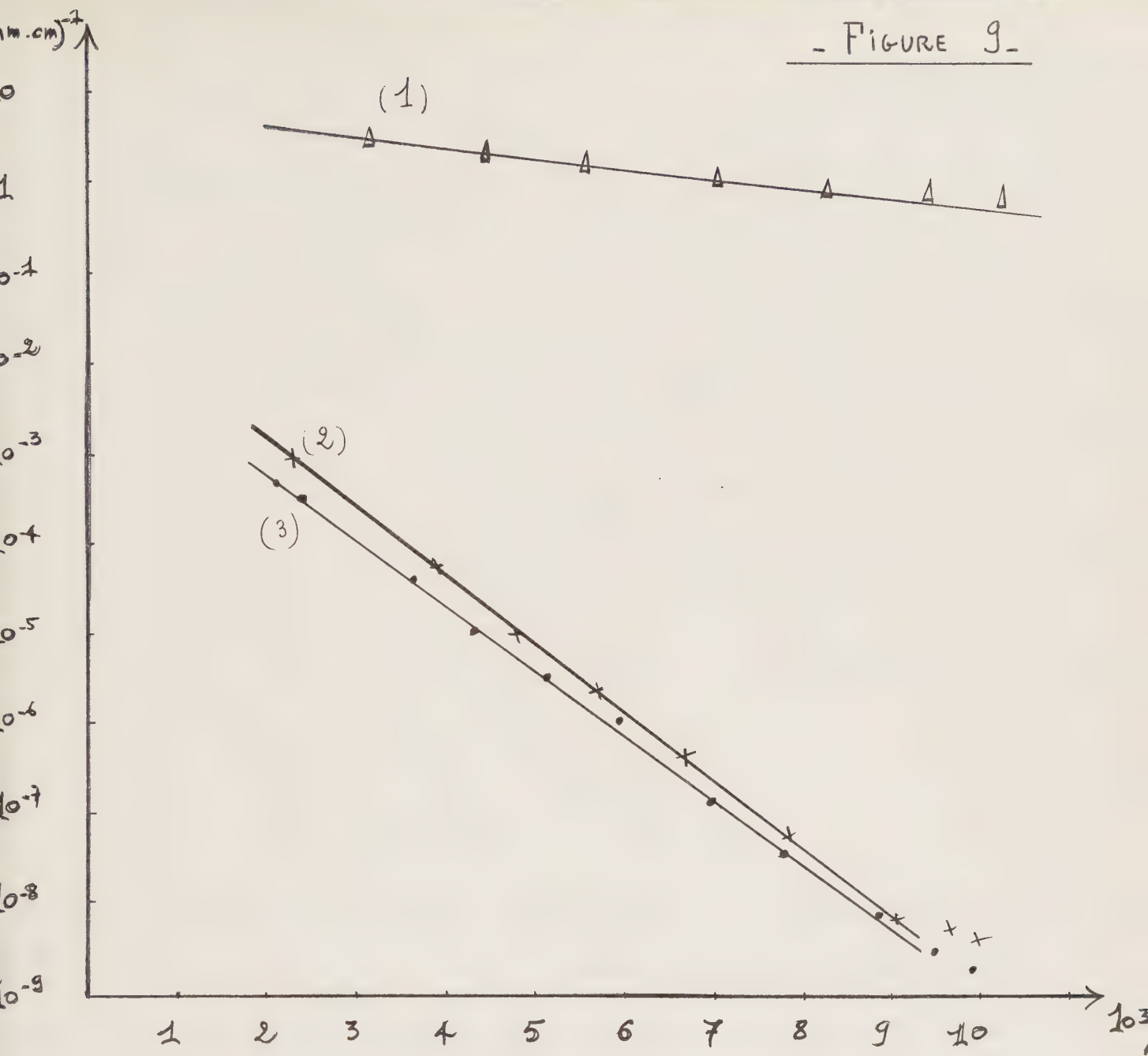
relatifs à des monocristaux, car le comportement des couches minces ou des poudres frittées est très largement perturbé par les importants phénomènes de surface, de sorte que l'interprétation des résultats est assez aléatoire (voir par exemple les références 39, 40 et 41).

Nous excluons ici le cas des mesures faites aux températures élevées en contact avec une atmosphère déterminée sous pression réglable, au cours desquelles l'état du cristal varie par suite de l'interaction avec l'atmosphère.

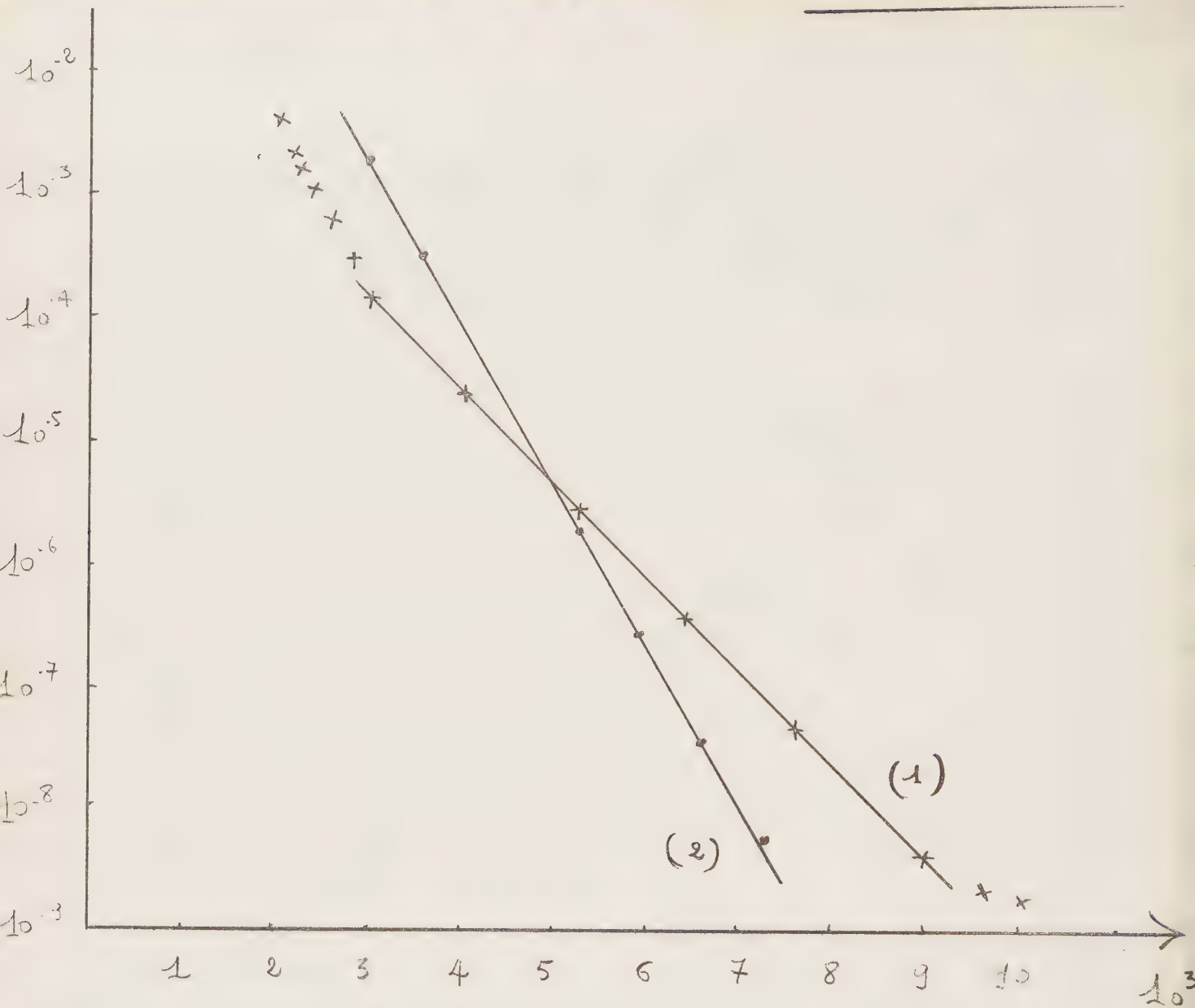
Une première constatation est que nos cristaux se comportent en moyenne comme ceux qui ont été obtenus antérieurement par d'autres expérimentateurs utilisant des méthodes de préparation différentes. Ceci est vrai surtout pour nos cristaux peu résistants; une énergie d'activation voisine de 0,02 eV a été maintes fois signalée (12)(16)(27)(42)(43)(44) avec une valeur comparable de la conductivité à 300°K. D'après nos résultats et les indications antérieures, il y aurait dans ces cristaux de l'ordre de 10^{17} atomes de zinc en excès par cm^3 .

Du fluor aurait pu au cours de la fabrication s'insérer dans le réseau et jouer le rôle de donneur; il ne semble pas que cet effet soit important puisqu'on a pu obtenir des cristaux relativement résistants avec une valeur de E exceptionnellement élevée d'environ 0,15 eV, ce qui caractérise des cristaux relativement parfaits avec un faible écart à la stoechiométrie; il y aurait dans ces cristaux de l'ordre de 10^{15} atomes de zinc en excès par cm^3 .

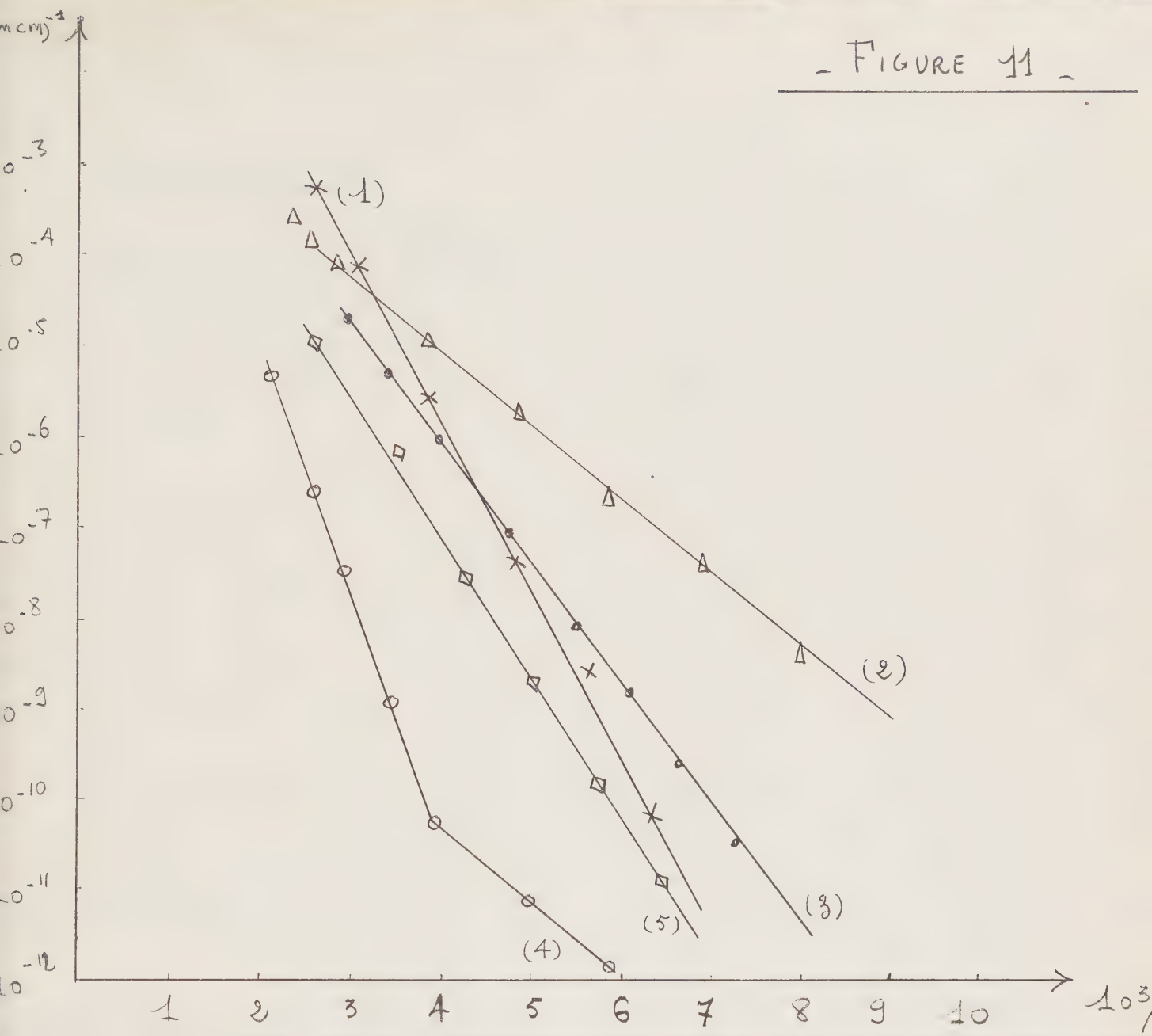
La variation de E , en corrélation avec celles de ∇_0 et ∇_{300} , lorsque l'écart à la stoechiométrie varie, a été souvent constatée (c'est l'ancienne règle de Meyer).



courbes	N par cm^3	T_{300} $(\text{ohm cm})^{-1}$	T_0 $(\text{ohm cm})^{-1}$	E (eV)	n_{300} par cm^3	n_0 par cm^3
1	Pur	1,25	2,40	0,017	$7,5 \times 10^{16}$	$1,44 \times 10^{17}$
2	Pur	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-1}$	0,155	$2,1 \times 10^{13}$	9×10^{15}
3	traité à	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-1}$	0,155	6×10^{12}	$1,8 \times 10^{15}$

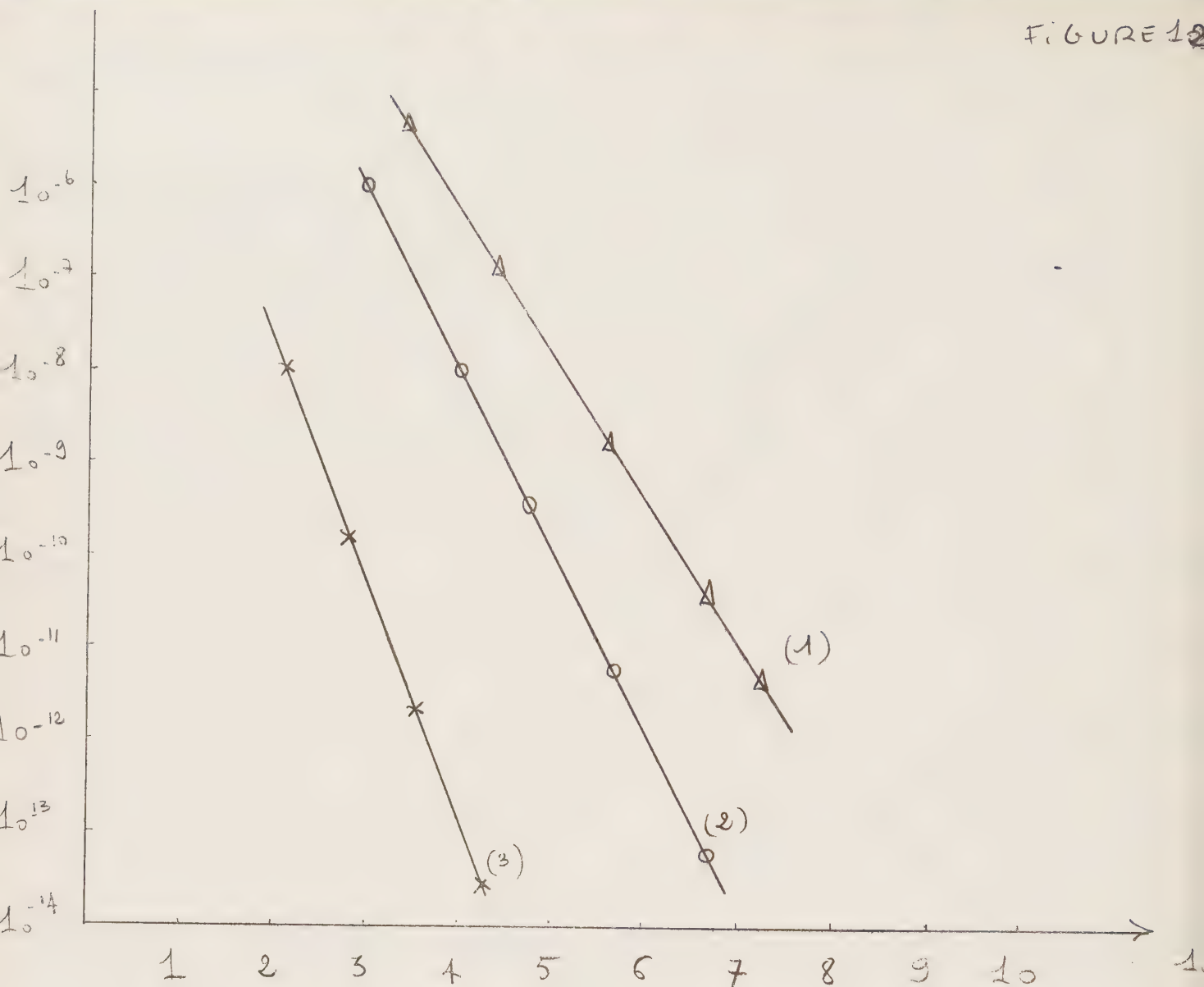


curbes	N par cm^3	V_{300} $(\text{ohm cm})^{-1}$	V_0 $(\text{ohm cm})^{-1}$	E^i (ev)	n_{300} par cm^3	n_0 par cm^3
1	3×10^{18} env.	8×10^{-5}	$2,5 \times 10^{-2}$	0,145	$4,8 \times 10^{12}$	$1,5 \times 10^{13}$
2	3×10^{18} env.	5×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-1}$	0,218	3×10^{13}	$1,4 \times 10^{14}$



Courbes	$N \text{ par cm}^3$	$T_{300} (\text{ohm cm})^{-1}$	$T_0 (\text{ohm cm})^{-1}$	$E \text{ (eV)}$	$n_{300} \text{ par cm}^3$	$n_0 \text{ par cm}^3$
1	10^{18} env.	2×10^{-5}	16	0,35	$1,2 \times 10^{12}$	$9,6 \times 10^{11}$
2	10^{18} env.	2×10^{-5}	$2,2 \times 10^{-2}$	0,2	$1,2 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{11}$
3	10^{18} env.	10^{-5}	$5,3 \times 10^{-1}$	0,28	6×10^{11}	$3,2 \times 10^{11}$
4	$3 \times 10^{18} \text{ env.}$	10^{-5}	$3,6 \times 10^{-4}$ $5,5 \times 10^{-1}$	0,27 0,46	6×10^8	$2,2 \times 10^{11}$ $3,1 \times 10^{11}$

FIGURE 12



curbes	N par cm^3	V_{300} $(\text{ohm cm})^{-1}$	V_0 $(\text{ohm cm})^{-1}$	E (eV)	n_{300} par cm^3	n_0 par cm^3
1	9×10^{19}	10^{-6}	4×10^{-3}	0,27	6×10^{-10}	$2,4 \times 10^{14}$
2	$2,6 \times 10^{20}$	4×10^{-8}	3×10^{-1}	0,41	$2,4 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{16}$
3	4×10^{20}	10^{-11}	$1,2 \times 10^{-2}$	0,53	6×10^{-5}	$7,2 \times 10^{11}$

2) Cristaux dopés

Les résultats antérieurs dont beaucoup ont porté sur des poudres (12)(14)(25)(45)(46)(47)(48)(49), ont déjà mis en évidence la variation de ∇ et de E due aux dopants, mais il n'y a pas eu d'études très systématiques. En particulier, le sodium n'a pratiquement pas été étudié. Nos résultats apportent des précisions.

La première remarque est que pour les concentrations d'impuretés employées, on aurait dû obtenir des cristaux de type p. Il faut admettre que les impuretés se sont partagées entre les sites accepteurs et donneurs avec seulement une légère prépondérance pour les sites accepteurs. L'influence de l'oxygène sur un cristal dopé au cuivre montre bien que l'excès de zinc est loin d'avoir été compensé complètement par le cuivre.

Au sujet de l'obtention éventuelle de cristaux de type p il faut signaler les résultats de Rudolph obtenus sur des poudres (45); il a pu obtenir des échantillons de type p (d'après l'effet thermoélectrique) par dopage au lithium dans certaines conditions (à température supérieure à l'ambiante).

La comparaison des résultats obtenus indiquerait que le cuivre et le sodium sont plus favorables que le lithium pour l'obtention des grandes résistivités: pour des valeurs équivalentes de N l'effet de compensation est plus important. Ceci est logique, d'après le critère d'une dimension ionique pas trop faible, afin de limiter les insertions.

De toutes façons, il apparaît que l'on obtient des valeurs très variables de E . Ceci s'explique par la multiplicité des niveaux électroniques possibles avec des degrés d'occupation très variables. Cette question va maintenant être précisée.

D - DISCUSSION

Nous nous proposons maintenant de préciser le modèle semi-conducteur permettant d'interpréter les mesures de conductibilité en relation avec les niveaux d'énergie des électrons dans l'oxyde de zinc.

1) Modèle résultant des travaux antérieurs pour les cristaux non dopés aux accepteurs.

Le problème a été notamment étudié par Hutson (20), par des mesures simultanées de la conductivité et de l'effet Hall de 60°K à 300°K, les donneurs étant du zinc en excès ou de l'hydrogène interstitiels produits par diffusion dans le cristal à partir de la phase vapeur, les cristaux étant ensuite trempés; les donneurs accidentels préalables devenaient alors pratiquement inopérants vis à vis des donneurs injectés et la statistique habituelle des semi-conducteurs avec un seul niveau donneur et pratiquement pas de niveaux accepteurs pouvait être appliquée. Dans le cas d'une concentration de donneurs pas trop élevée, la concentration des électrons dans la bande de conduction est (distribution non dégénérée)

$$(1) \quad n = N_C^* \exp \frac{E_F - E_C}{kT},$$

E_F étant l'énergie du niveau de Fermi, E_C celle du niveau le plus bas de la bande de conduction, N_C^* le nombre effectif de niveaux de la bande de conduction; on a d'ailleurs

$$N_C^* = N_C (m^*/m)^{3/2},$$

m^* étant la masse effective, m la masse de l'électron libre et N_C le nombre effectif de niveaux de la bande de conduction dans l'hypothèse d'une masse effective égale à la masse de l'électron libre.

En faisant intervenir le niveau donneur d'énergie E_D et dans le cas où n est très inférieur à la densité N_D des donneurs,

on obtient

$$(2) \quad \frac{n^2}{(N_D - n)N_C} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} g^{-1} \exp \frac{E_D - E_C}{kT},$$

où g est le facteur de dégénérescence qui est en général égal à 2.

Hutson trouve $m^* = 0,5 m$ et

$$E_C - E_D = 0,05 \text{ eV environ.}$$

Cette valeur tendrait à diminuer lorsque la concentration des donneurs dépasse 10^{17} par cm^3 , ce qui peut être dû à l'interaction entre donneurs.

Une valeur du même ordre pour $E_C - E_D$ a été trouvée par d'autres expérimentateurs.

Des impuretés donatrices comme l'indium en position de substitution donnant à peu près le même résultat (14)(18), il a été conclu plus généralement au modèle hydrogénoïde des donneurs, qu'ils soient interstitiels ou non, avec la même valeur de $E_C - E_D$ pour tous les donneurs simples.

En fait les choses sont plus complexes; tous les auteurs ne sont pas d'accord sur la position des niveaux; on ne sait pas si la bande de conduction est à multiples vallées ou non et la masse effective évaluée n'est pas la même suivant la méthode employée (18)(50)(51)(52).

Mais il convient de faire intervenir d'autres niveaux que nous allons préciser tels qu'ils sont le plus généralement admis à l'heure actuelle (22), à la suite d'études non seulement de conductivité, mais aussi de phénomènes de transfert et de diffusion lorsque l'oxyde est mis en contact avec diverses atmosphères.

Nous considérons le cristal pur, à température assez basse, en tenant compte des défauts simples de structure et des écarts à la stoechiométrie. On peut avoir a priori des lacunes de zinc et d'oxygène diversement chargées et des atomes ou ions de

zinc et d'oxygène en interstice.

Le cas de l'oxygène interstitiel peut être exclu en raison des dimensions de l'atome ou de l'ion. Les 3 cas à considérer sont donc (fig.13) :

Zinc interstitiel :

les atomes de zinc interstitiel (notation Zn_i^*) fonctionnent comme donneurs avec un niveau électronique déjà cité à 0,05 eV en dessous de la bande de conduction.

Lorsque ces atomes ont perdu un de leurs électrons ils deviennent des ions interstitiels (notation Zn_i^+) agissant également comme donneurs, mais le niveau électronique correspondant serait à environ 0,5 eV en dessous de la bande de conduction.

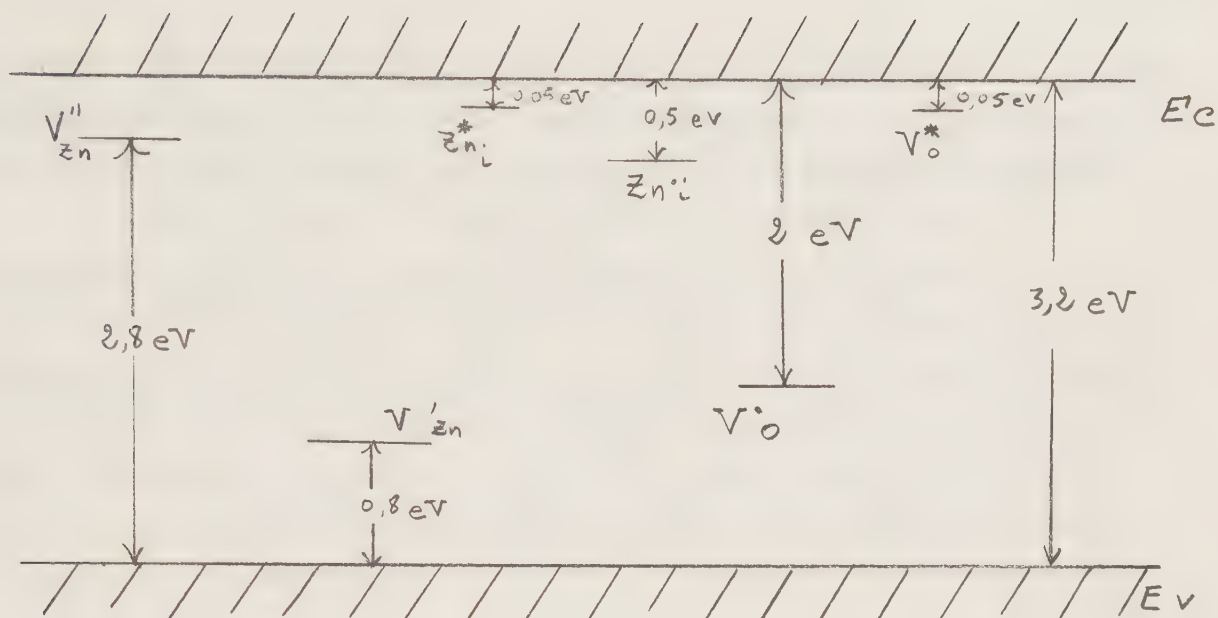
Lacunes d'oxygène :

Pour une lacune d'atome d'oxygène (notation V_O^*), 2 électrons restent à l'endroit où se trouvait l'ion O^{--} ; il leur correspond un niveau donneur qui, d'après les considérations précédentes, serait aussi à 0,05 eV en dessous de la bande de conduction.

Lorsqu'un de ces électrons a disparu, on a affaire à une lacune d'ion O^- (notation V_O^+) qui cède moins facilement son électron : le niveau serait à 2 eV environ de la bande de conduction.

Lacunes de zinc :

De même 2 niveaux accepteurs représentés sur la figure 13 sont associés aux défauts notés V_{Zn}' et V_{Zn}'' .



- FIGURE 13 -

Confrontons ce modèle avec nos résultats.

Dans les cristaux habituels relativement conducteurs, tous les niveaux de la bande interdite sont pratiquement complètement occupés sauf Zn_i^* et V_o^* qui le sont partiellement; les électrons correspondant à ces niveaux sont d'ailleurs les plus nombreux, on peut pratiquement ignorer les autres et admettre qu'il n'y a qu'un niveau donneur simple. La formule (2) avec $n \ll N_D$ donne alors

$$(3) \quad n = (N_C N_D)^{1/2} (m^*/m)^{3/4} g^{-2} \exp \frac{E_D - E_C}{2 KT} ,$$

de sorte qu'à partir de nos valeurs de E on détermine $E_C - E_D = 2E$.

Nous trouvons un peu moins que la valeur indiquée plus haut, mais l'écart, peu important, peut être dû à la forte concentration des donneurs, d'autant que dans ce cas il y aurait lieu de tenir compte de la variation de la mobilité avec la température.

Cependant le modèle nous paraît beaucoup trop schématisique, les niveaux Zn_i^* et V_O^* ne doivent pas être confondus; on peut mieux en effet alors expliquer la variabilité de la valeur effective de E_D et établir la distinction entre les cristaux avec excès de zinc interstitiel tels qu'on les obtient en chauffant dans la vapeur de zinc et les cristaux avec lacunes d'oxygène tels qu'on semble les obtenir quand on n'est pas en présence de vapeur de zinc(12).

On a d'ailleurs obtenu pour des cristaux plus résistants des valeurs beaucoup plus élevées de E conduisant par exemple à $E_C - E_D = 0,3$ eV. On peut se demander s'il n'y a pas un niveau plus profond que le précédent V_O^* lié aux lacunes d'atomes d'oxygène.

Cependant les résultats peuvent encore s'interpréter par les niveaux indiqués sur la figure 13: les niveaux Zn_i^* et V_O^* commenceraient à se dépeupler du fait du petit nombre d'électrons occupant les niveaux Zn_i^* et V_O^* et il faudrait tenir compte de l'intervention de plusieurs niveaux donneurs, la formule (3) ne s'appliquant plus.

Il convient d'ailleurs de signaler que des défauts peuvent s'associer et conduire à de nouveaux niveaux électroniques. On peut citer dans cet ordre d'idées les associations lacune de zinc + lacune d'oxygène invoquées par Harrisson(27) et par Mle Blanchard (53).

2) Modèle pour les cristaux dopés aux accepteurs.

Il faut tenir compte ici de l'existence de niveaux accepteurs de densité N_A dans le calcul théorique de la densité des électrons de conduction (en toute rigueur, il fallait déjà en

tenir compte ci-dessus). Dans l'hypothèse simplifiée d'un seul niveau donneur et d'un seul niveau accepteur, et en supposant $n \ll N_C^*$, on a au lieu de l'équation (2), l'équation :

$$(4) \quad \frac{n(N_A+n)}{N_C(N_D-N_A-n)} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} g^{-1} \exp \frac{E_D-E_C}{kT} .$$

Dans les cas étudiés, on a $n \ll N_A$ et $n \ll N_D-N_A$, d'où

$$(5) \quad n = \frac{N_D-N_A}{N_A} N_C \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} g^{-1} \exp \frac{E_D-E_C}{kT}$$

et $E_C-E_D = E$.

Il serait donc normal de trouver ici des valeurs de E deux fois plus élevées que précédemment. En fait E est très variable tout en étant relativement élevé. Il faut admettre que les niveaux qui sont très près de la bande de conduction et qui jouent d'habitude le rôle essentiel se sont en grande partie vidés pour remplir les niveaux accepteurs liés aux impuretés. Dans ces conditions des niveaux plus profonds interviennent et agissent comme on l'a déjà vu pour les cristaux ne contenant pas d'éléments accepteurs, expliquant notamment la variabilité de E . Mais si l'on obtient des valeurs nettement plus élevées de E c'est parce qu'il y a ici encore des niveaux supplémentaires donneurs et accepteurs très nombreux dus aux impuretés. Il est difficile de situer exactement ces niveaux, mais dans l'hypothèse de concentrations voisines pour les 2 catégories et d'une position symétrique par rapport au milieu de la bande interdite, on tendrait vers le semi-conducteur intrinsèque pour les dopages importants, ce qui implique bien une large augmentation de E .

CHAPITRE IV

PROPRIETES OPTIQUES

A - MESURE DE L'ABSORPTION OPTIQUE

1) Principe.

Les principales mesures optiques sont les mesures d'absorption, de réflexion, de dispersion et de fluorescence. Indépendamment des applications de ces phénomènes, on peut tirer des mesures des indications sur les transferts électroniques, et sur les niveaux d'énergie des électrons. Nous laissons de côté le cas de la fluorescence qui est complexe; les 3 autres phénomènes sont liés et nous nous bornerons aux mesures d'absorption qui sont les plus commodes et les plus instructives.

Si un faisceau incident d'intensité I_0 rencontre le cristal sous une incidence normale, on obtient un faisceau émergent d'intensité I plus petite que I_0 après la traversée du cristal d'épaisseur x . S'il n'y avait pas de réflexion sur les faces, la loi

$$I = I_0 \exp -\alpha x$$

donnerait le coefficient d'absorption α que l'on cherche en fonction de la longueur d'onde λ . On introduit aussi le coefficient d'extinction k tel que $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$. En réalité, à cause des réflexions, on trouve que la transmission T est donnée par(54):

$$(1) \quad T = I/I_0 = \frac{(1-R)^2 + 4 R \sin^2 \Psi}{e^{\alpha x} - R^2 e^{-\alpha x} - 2R \cos 2(\Psi + \Psi)}$$

R étant la réflectivité, avec $\varphi = \frac{4\pi n x}{\lambda}$, n étant l'indice de réfraction et : $\operatorname{tg} \psi = \frac{2}{n^2 + k^2 - 1}$.

Pratiquement le dernier terme du dénominateur qui est le terme d'interférence n'intervient pas car la bande spectrale employée est toujours assez large. En outre le dernier terme du numérateur est négligeable, car α reste assez faible.

R est donnée par la formule

$$(2) \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}.$$

Pour nos valeurs de α , k^2 est assez petit pour être négligé dans l'équation (2).

L'indice de réfraction a été mesuré par Mollwo(55)(56). Nous l'avons nous-mêmes évalué directement sur les plaquettes, au microscope, par la méthode classique du duc de Chaulnes. Il est de l'ordre de 2 dans tout notre domaine spectral de mesure. R est donc de l'ordre de 10 %. On peut retrouver les valeurs de R par les mesures d'absorption elles-mêmes puisque dans les zones où α est négligeable on doit trouver

$$T = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$$

En réalité les valeurs de T obtenues dans ces conditions sont légèrement variables et plutôt inférieures à la valeur précédente; cela provient des imperfections de surface.

2) Mode opératoire

Les mesures ont été faites sur des cristaux plats, d'une surface voisine de 5 mm² et dont l'épaisseur était de l'ordre de 1/10 de mm, l'axe c étant perpendiculaire aux faces. On a opéré en lumière non polarisée et à la température ambiante.

a) Mesures dans l'infra-rouge

On a utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer type Infracord à double faisceau permettant d'enregistrer le spectre d'absorption infra-rouge, de 2,5 à 15 microns. Cet appareil était muni de lentilles additionnelles en bromure de potassium permettant d'opérer sur des petits échantillons.

b) Mesures dans le proche infra-rouge, le visible et l'ultra-violet

On a employé un spectrophotomètre à optique de quartz permettant de faire les mesures de 2000 à 20000 Å. Divers types de cellules photoélectriques ou photomultiplicateurs étaient adoptés suivant la longueur d'onde (en particulier on a utilisé une cellule au sulfure de cadmium pour le proche infra-rouge). L'appareil étant à simple faisceau, on mesurait I et I₀ séparément.

B - RESULTATS

1) Infra-rouge (de 2,5 à 15 microns)

a) Cristaux non dopés

Les cristaux non dopés relativement conducteurs, que ce soient les cristaux bruts, tels qu'ils sont obtenus, ou ceux qui ont subi un traitement supplémentaire dans l'oxygène, manifestent une nette absorption dans tout le domaine infra-rouge. La figure 14 donne une courbe d'absorption typique, obtenue avec un cristal dont la conductivité était d'environ $1,25 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ à la température ambiante. Les cristaux moins conducteurs absorbent moins, en particulier dans la première moitié de la gamme, où l'on a une relation très nette entre ∇ et α .

Pour le cas de la figure 14, on a représenté sur la figure 15, $\log \alpha$ en fonction de $\log \lambda$; la relation est sensiblement linéaire dans la zone représentée, avec une pente moyenne de l'ordre de 2,5 à 3 .

b) Cristaux dopés.

Les figures 16 et 17 donnent deux exemples de courbes d'absorption. Les résultats sont pratiquement identiques, et cela était vrai pour tous les échantillons.

Dans la partie du spectre comprise entre 2 et 8 microns, l'absorption est presque nulle pour les cristaux dopés (dopage ni trop faible ni trop important). On peut rattacher ce résultat à la conductivité beaucoup plus faible de ces cristaux par rapport aux cristaux purs.

Entre 9 et 15 microns, α varie de façon assez complexe et l'on observe des pics. Ces pics seraient vraisemblablement obtenus aussi sur le spectre des cristaux purs peu résistants puisqu'ils sont indépendants des dopants, mais ils sont masqués par la présence d'une absorption supplémentaire.

2) Ultra-violet, visible et proche infra-rouge.

Les figures 18, 19, 20 et 21 représentent des résultats obtenus respectivement pour des cristaux non dopés, dopés au sodium, au lithium et au cuivre.

On peut distinguer dans les courbes deux régions :

a) Proche infra-rouge

Dans cette région les cristaux purs n'absorbent pratiquement pas (ils commencent à absorber aux longueurs d'onde un peu plus élevées). Par contre les cristaux dopés présentent une absorption très nette; la position et l'ampleur de la bande d'absorption apparaissent sur les figures; elles dépendent de la nature et de la concentration du dopant. C'est le dopage au cuivre qui donne l'absorption la plus importante; les cristaux dopés au sodium sont au contraire peu absorbants. La position ne dépend toutefois pas beaucoup de la nature du dopant, le maximum étant toujours au voisinage de 15000 à 16000 Å .

Les cristaux fortement dopés absorbent d'ailleurs de façon importante dans toute l'étendue du proche infra-rouge, indépendamment de la zone où l'absorption est la plus importante; ainsi pour le lithium très dopé, l'absorption est finalement assez uniforme dans toute la zone.

b) Ultra-violet et visible

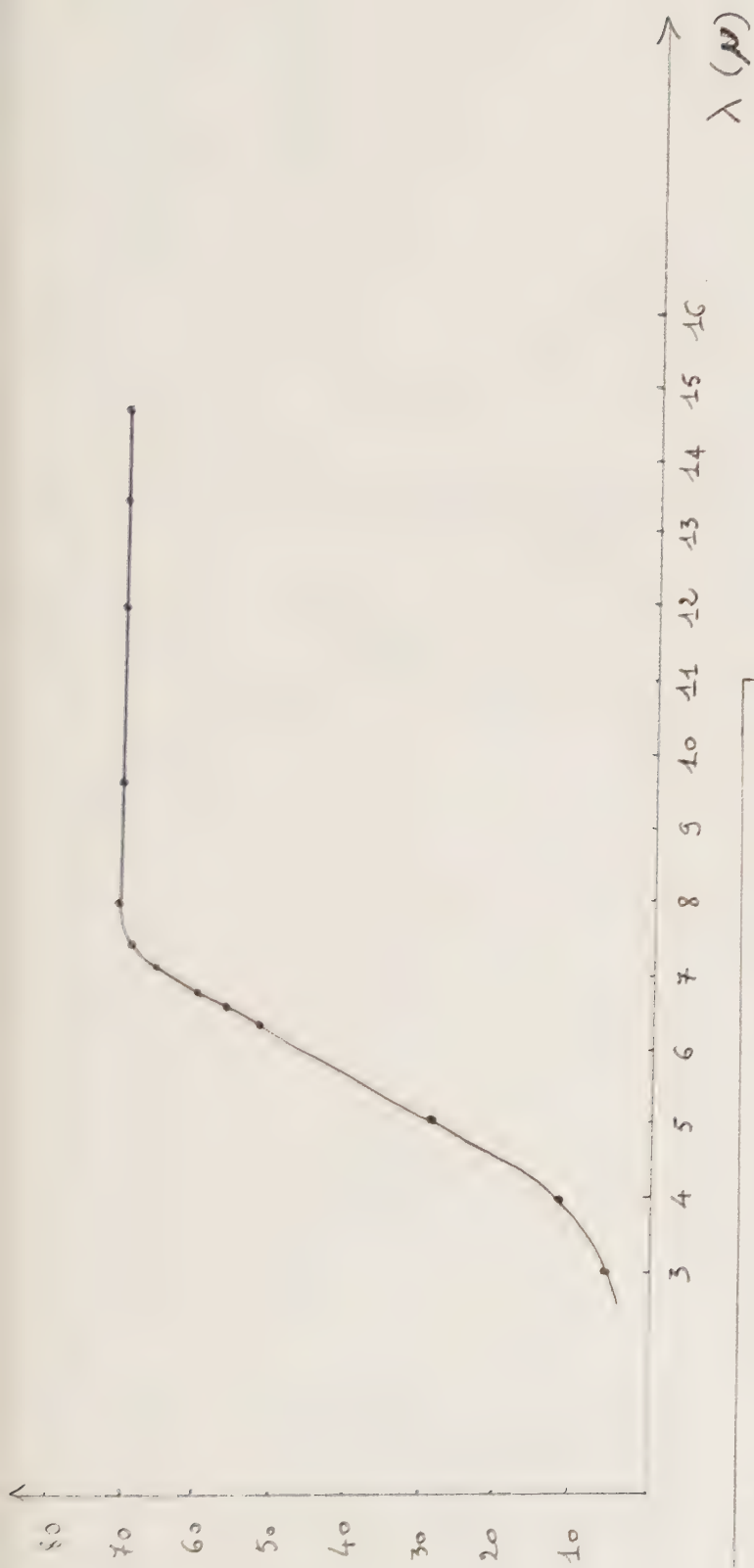
Les cristaux non dopés sont pratiquement transparents dans tout le spectre visible.

Les cristaux suffisamment dopés absorbent; ces cristaux sont d'ailleurs colorés.

Vers l'ultra-violet l'absorption augmente rapidement autour de $4000 \text{ \AA}$: c'est le début ou seuil de la bande d'absorption principale ultra-violette de l'oxyde de zinc. Le comportement à l'intérieur de cette bande d'absorption n'a pas été précisé : l'absorption est trop importante pour être étudiée sur des monocristaux (les résultats publiés à ce jour ont été acquis sur des couches minces).

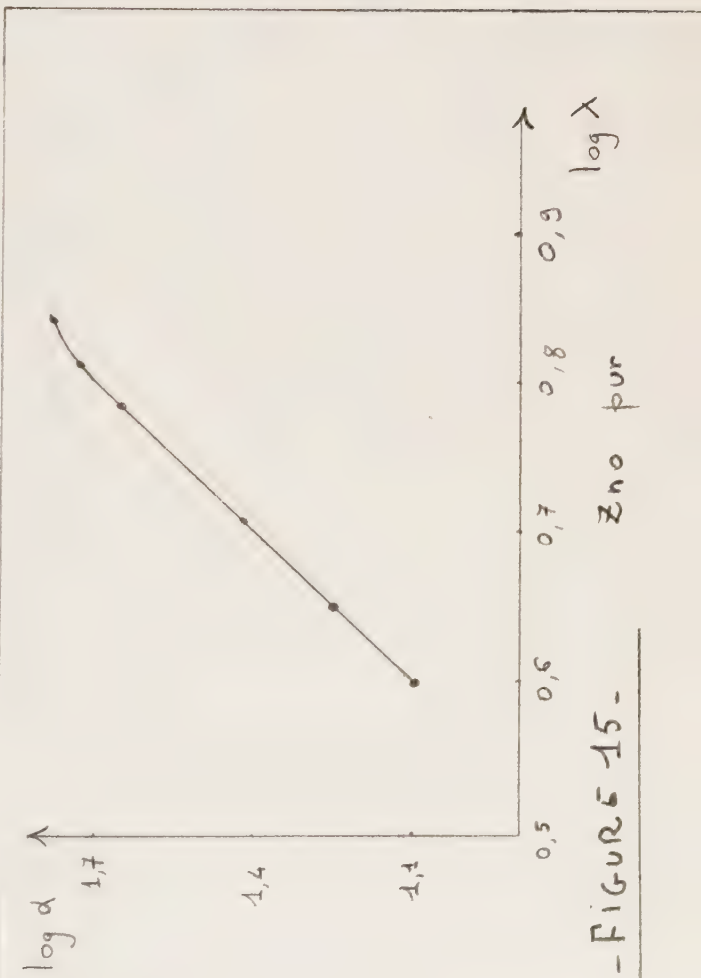
Au sujet du seuil, on obtient un résultat important : la longueur d'onde du seuil dépend de la nature des échantillons. Sa valeur est de l'ordre de $3800 \text{ \AA}$ pour l'oxyde pur; elle est plus élevée pour les cristaux dopés. On a trouvé par exemple $4100 \text{ \AA}$ pour un échantillon dopé au sodium, 4200 à $4400 \text{ \AA}$ pour des échantillons dopés au lithium et au cuivre.

En deçà du seuil, l'absorption est beaucoup plus faible, mais on constate qu'elle reste notable et diminue progressivement quand la longueur d'onde augmente; ce résultat est particulièrement net pour le cuivre. Des échantillons suffisamment dopés conservent finalement une absorption appréciable dans tout le spectre visible.



-FIGURE 14-

ZnO pur



-FIGURE 15-

ZnO pur

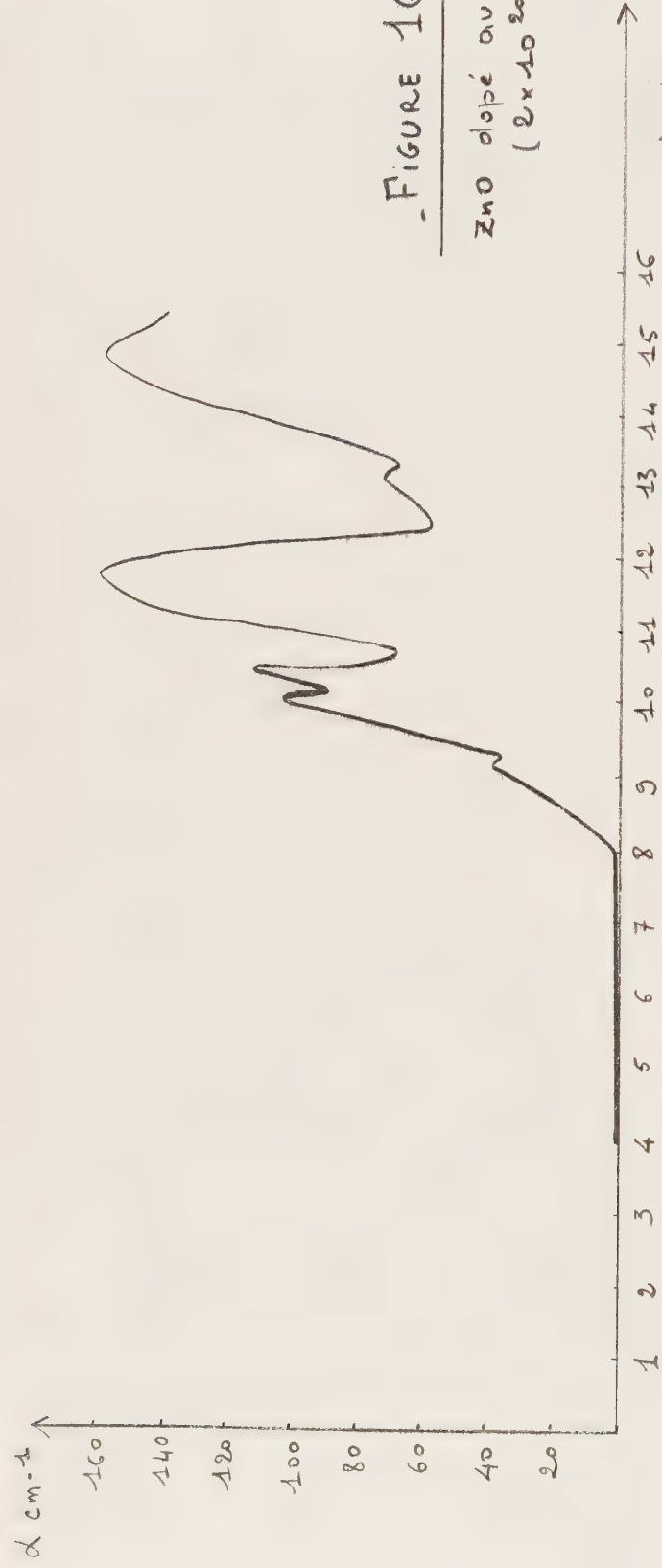


FIGURE 16.

ZnO dopé au Lithium
($2 \times 10^{20} \text{ At/cm}^3$)

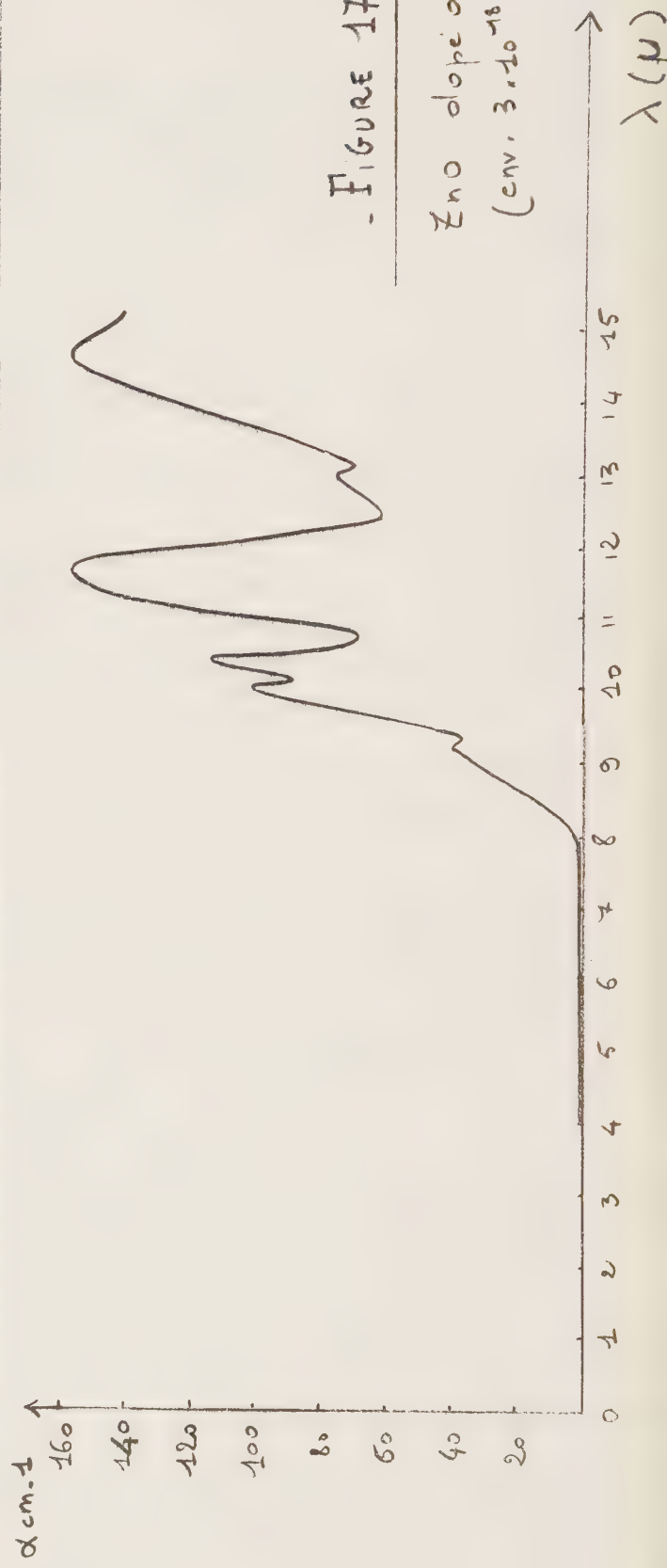


FIGURE 17.

ZnO dopé au cuivre
(env. $3 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$)

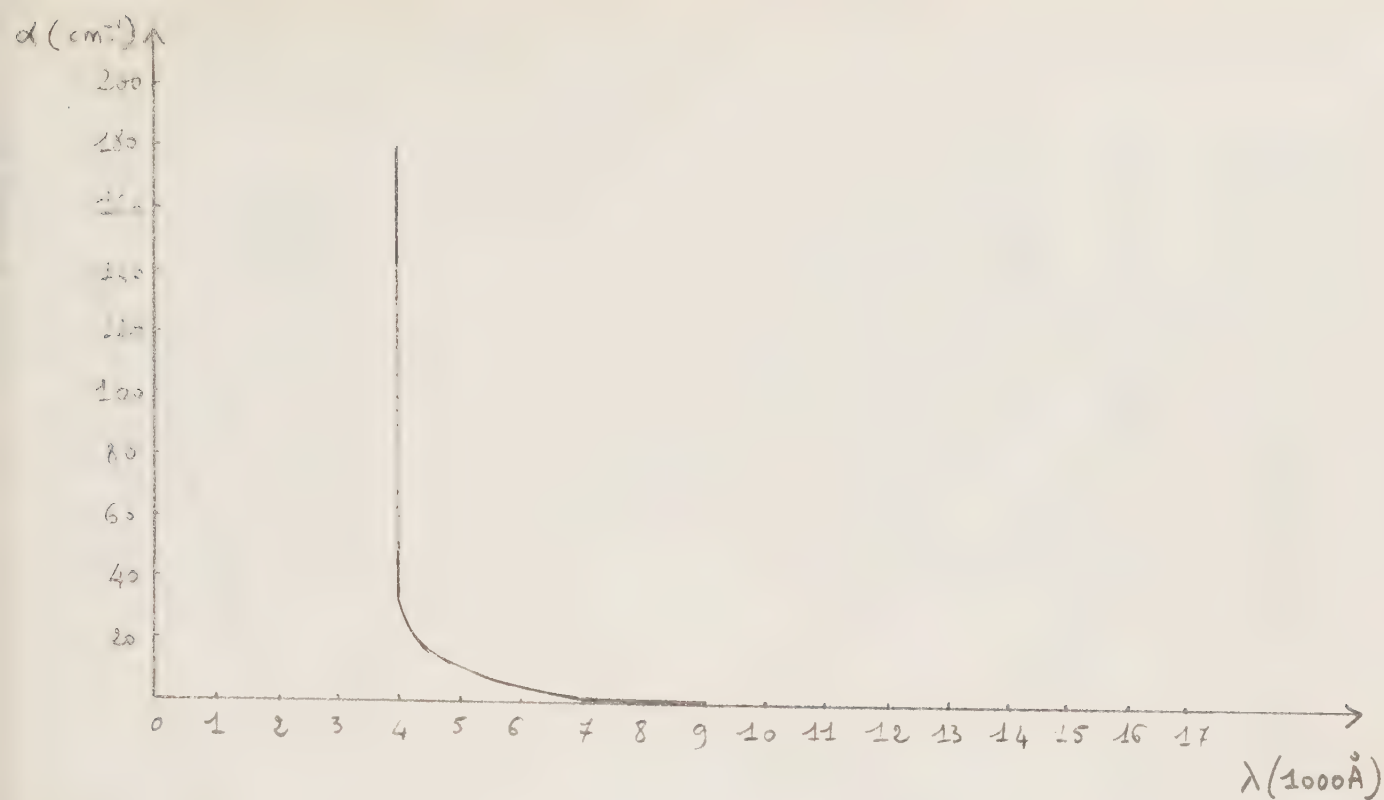


FIGURE 18 -

ZnO pur

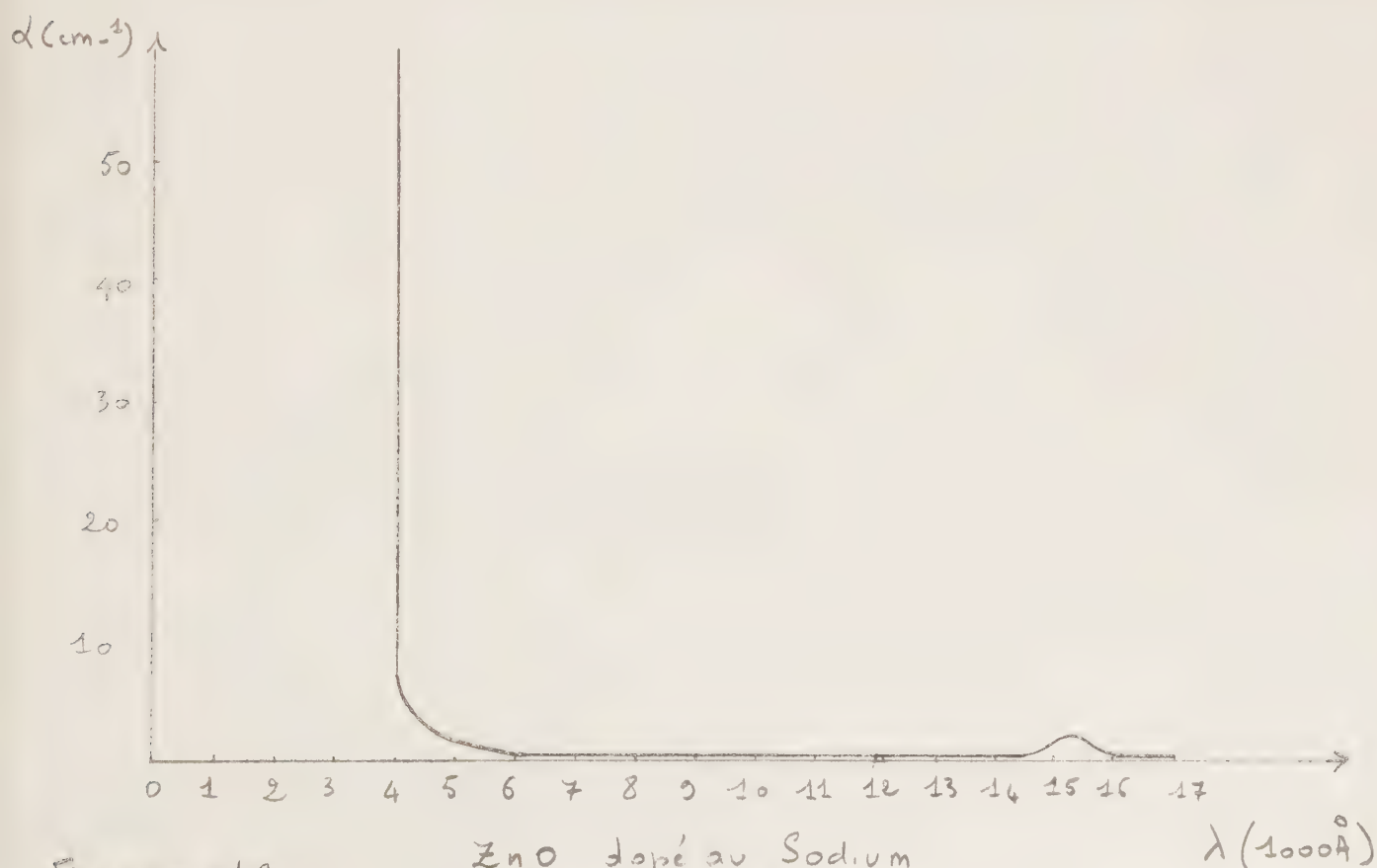


FIGURE 19 -

ZnO dopé au Sodium
(envir. $3 \times 10^{18} \text{ At/cm}^3$)

λ (1000 $\text{\AA}$)

- FIGURE 20 -

Zno dopé au Lithium

- (1) $9 \times 10^{19} \text{ At/cm}^3$
- (2) $2,6 \times 10^{20} \text{ At/cm}^3$
- (3) $4 \times 10^{20} \text{ At/cm}^3$

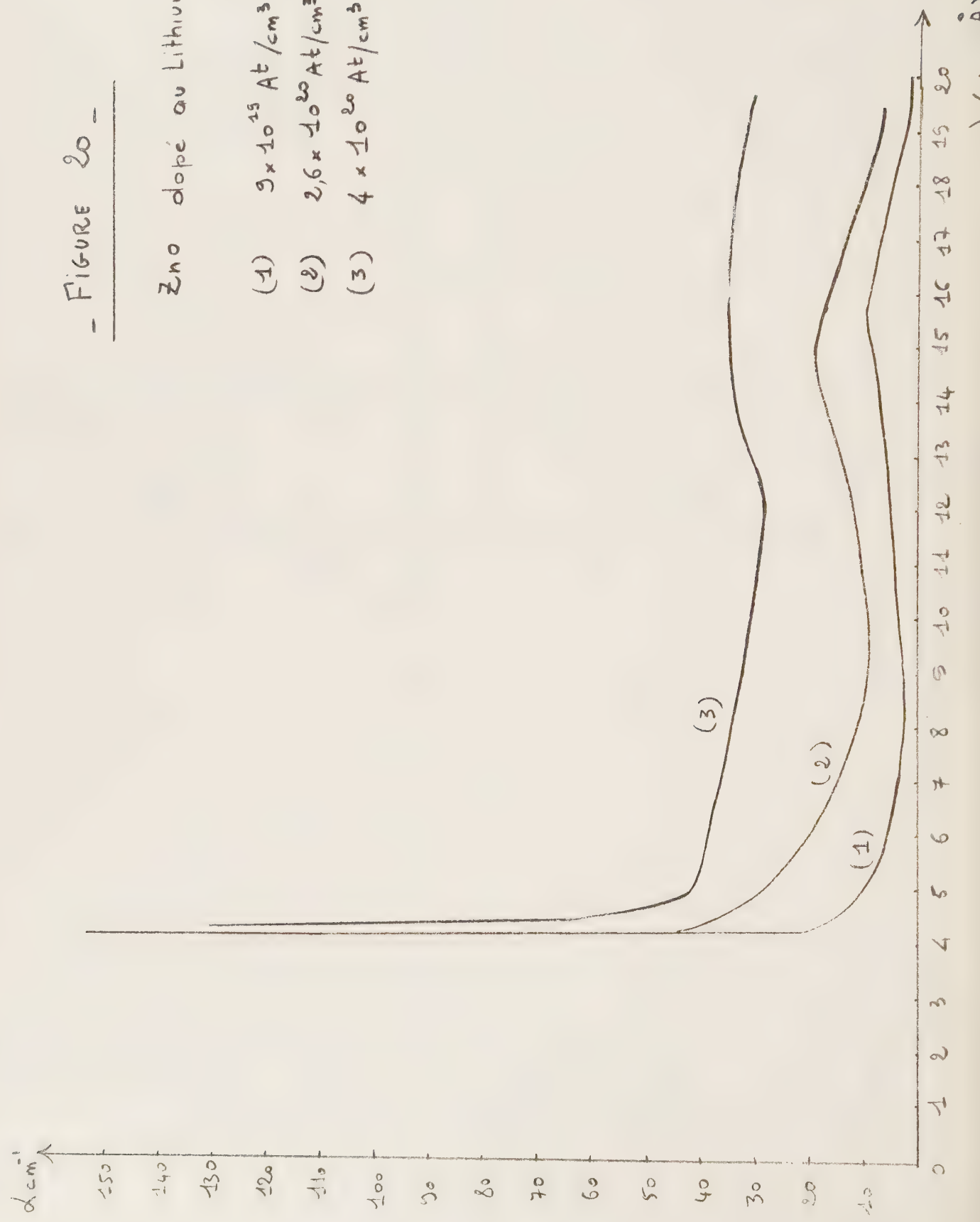
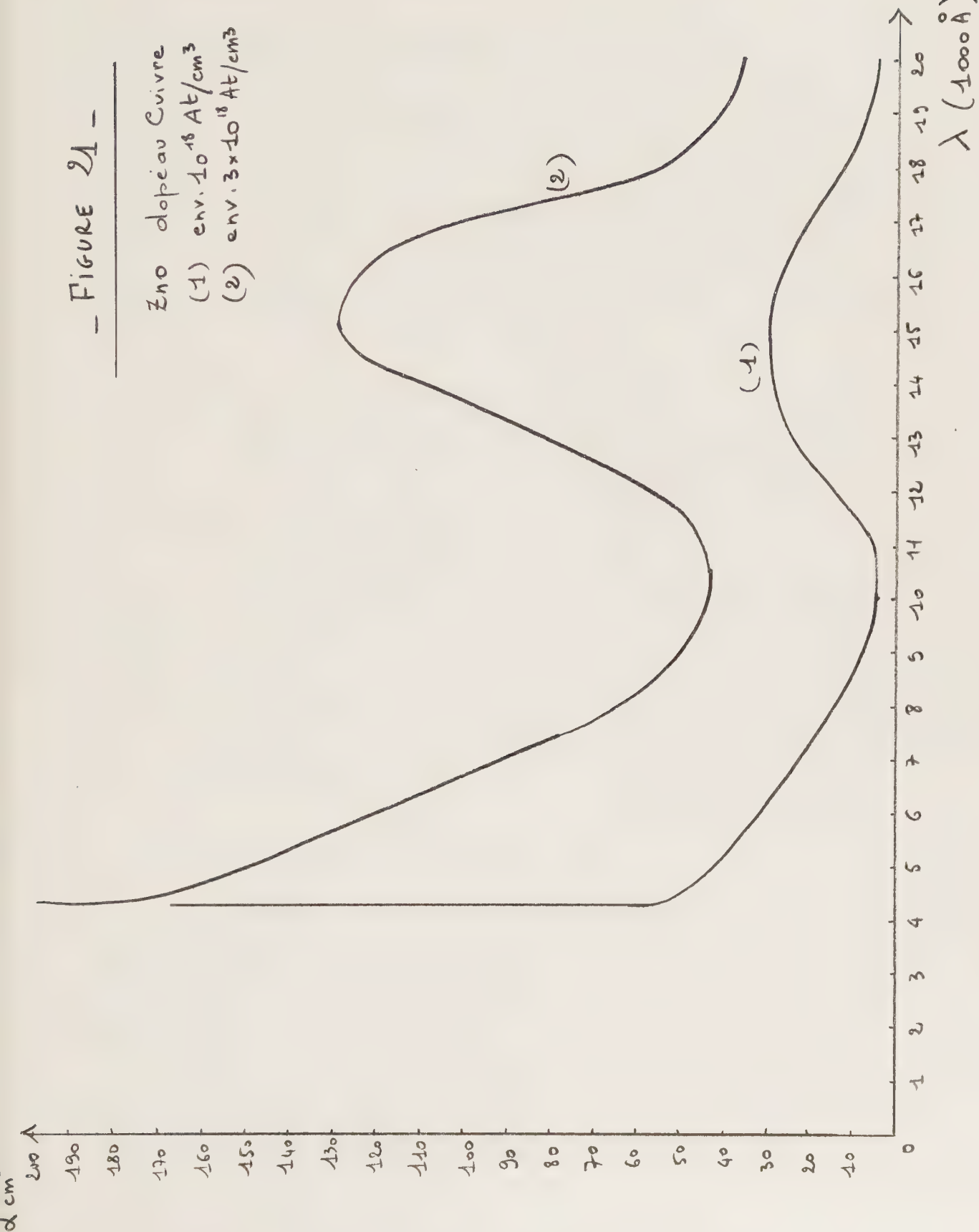


FIGURE 21 -

Zno dopé au Cuivre

(1) env. 10^{18} At/cm³

(2) env. 3×10^{18} At/cm³



C - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Les études antérieures d'absorption de ZnO et particulièrement les mesures sur les monocristaux ne sont pas très nombreuses (voir par exemple (57) et (58); d'autres références seront citées dans la suite). On a étudié plus couramment la photoconductivité ou la fluorescence qui sont susceptibles aussi de donner des renseignements importants sur les niveaux électroniques dans les divers échantillons (59)(60)(61).

1) Absorption infra-rouge (2 à 15 microns)

Dans cette région, déjà étudiée par divers chercheurs (15)(58)(62)(63)(64), plusieurs phénomènes interviennent.

a) Absorption par les vibrations du réseau

Elle se manifeste au delà de quelques microns par des variations de α qui présentent des maxima et des minima. Nous n'entrerons pas dans le détail de cette question. On peut remarquer toutefois que nos pics d'absorption se placent couramment dans des positions déjà signalées par d'autres auteurs, notamment Arneth. Il y a cependant quelques différences liées aux écarts à la structure idéale du réseau.

b) Absorption par les électrons libres.

C'est un phénomène déjà mis en évidence et étudié sur divers semi-conducteurs, notamment le germanium, et qui a fait aussi l'objet d'études théoriques (voir par exemple 54) . Il a été signalé par plusieurs expérimentateurs pour l'oxyde de zinc. D'après les considérations théoriques, α doit varier en fonction de la longueur d'onde sensiblement comme λ^{-2} si l'on adopte la théorie classique simple, comme $\lambda^{-1,5}$ dans une théorie plus évoluée avec interactions des porteurs avec le réseau, comme $\lambda^{-3,5}$

si les interactions essentielles se font avec les impuretés (ces deux derniers résultats supposent que les longueurs d'onde restent telles que $h \nu$ soit en gros supérieur à kT).

La figure 15 traduit bien une absorption par les électrons libres, avec une situation intermédiaire au point de vue des interactions avec le réseau et les impuretés; on peut ajouter que la dépendance de α vis-à-vis de λ tend à s'atténuer lorsque λ augmente.

On comprend que sur les cristaux dopés aux accepteurs l'absorption des porteurs ne soit pas mise en évidence, vu leur faible densité. On peut d'ailleurs évaluer la concentration des porteurs dans nos cristaux non dopés en s'appuyant par exemple, sur les résultats indiqués par Thomas. L'accord avec l'évaluation antérieure est très satisfaisant.

c) Absorption liée à des transitions électroniques

On pourrait espérer voir des pics d'absorption plus ou moins sélectifs vis-à-vis des dopants et liés à des transitions électroniques entre niveaux assez voisins (par exemple niveaux peu profonds de la bande interdite et bande de conduction). On n'a pas mis nettement en évidence des pics de ce genre. Des observations à basse température seraient plus favorables pour cette recherche.

2) Absorption dans le proche infra-rouge

La bande d'absorption provoquée par les dopants dans le proche infra-rouge n'a été qu'exceptionnellement citée. On doit mentionner le travail de Pappalardo (36) dans le cas des cristaux dopés au cuivre (qui étaient d'ailleurs préparés suivant la technique de Nielsen et Dearborn).

Cette bande est liée à des transitions entre deux niveaux électroniques de l'impureté ou entre un niveau électronique de l'impureté et une bande d'énergie de l'oxyde (photoionisation de

l'impureté). L'intervalle énergétique est de l'ordre de 0,75 eV d'après la longueur d'onde du seuil. Un niveau pourrait donc être créé par les impuretés à environ 0,75 eV de la bande de conduction.

Pappalardo explique le résultat observé avec le cuivre par une transition entre niveaux de l'ion Cu^{2+} placé dans le champ cristallin de l'oxyde de zinc distordu. Un électron manque dans la couche d, ce qui correspond à un trou susceptible d'occuper plusieurs niveaux. Il obtient au maximum d'absorption vers 1,55 micron un coefficient d'extinction de 20cm^{-1} pour une proportion d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ de cuivre par rapport au zinc. Ceci correspond à peu près à nos résultats. A basse température, la bande est résolue en plusieurs pics avec une influence des vibrations du réseau.

Pour les cristaux très dopés, cette absorption se fait dans une large gamme de longueurs d'onde; on doit admettre non seulement une multiplicité des niveaux d'impuretés ou de défauts dans la bande interdite, mais encore que certains niveaux d'impuretés forment des bandes et des transitions d'un type donné peuvent se faire avec des quanta très divers.

3) Absorption dans l'ultra-violet et le visible.

Un premier résultat essentiel est le décalage du seuil sous l'influence des dopants. La bande d'absorption principale dans l'ultra-violet est provoquée par l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction; la longueur d'onde du seuil correspond à la bande interdite (il s'agit d'ailleurs de la bande interdite optique, un peu supérieure à la bande interdite d'équilibre, la différence étant liée à l'énergie des polarons), qui serait de l'ordre de 3,4 eV à très basse température et qui diminue quand la température s'élève. Les décalages du seuil pour les cristaux purs ont déjà été étudiés en détail en ce qui concerne non seulement l'influence de la température, mais aussi de la

polarisation de la lumière: des effets complexes se manifestent et l'on a fait intervenir des excitons, des transitions mettant simultanément en jeu des photons et des phonons, etc... (56)(61) (65).

La diminution de l'énergie du seuil pourrait être due à la distorsion du réseau et au changement de paramètre résultant de l'incorporation des impuretés.

La zone absorbante en deçà du seuil est vraisemblablement due à l'intervention des niveaux donneurs et accepteurs correspondant aux impuretés qui permettent des transitions avec des photons moins énergiques, notamment entre niveaux accepteurs et bande de conduction. Ce genre de phénomène est d'ailleurs courant. Pour l'oxyde de zinc, Scharowsky l'a obtenu dans le cas d'un large excès de zinc (16). Il est toutefois très accusé pour les dopages importants, à la fois pour l'intensité et pour l'étendue du spectre: il faut en déduire à nouveau que les impuretés introduisent de multiples niveaux et même des bandes d'énergie.

CHAPITRE V

MESURES DIELECTRIQUES

A - PRINCIPES GENERAUX

1) But des mesures

Les propriétés diélectriques de ZnO sont encore très mal connues dans l'état monocristallin car les conductivités relativement élevées rendent les mesures difficiles. Par contre, diverses déterminations ont été faites sur les poudres (voir par exemple 66).

Les principales études sur les poudres ont d'ailleurs porté sur les impuretés et les défauts de réseau par l'intermédiaire des absorptions dipolaires Debye obtenues. C'est une technique récente devenue classique (67), qui s'applique bien au cas de ZnO en poudre (voir par exemple 53 et 68). Cette étude a été faite en particulier dans le cas d'un excès de zinc dans ZnO et avec l'incorporation de cuivre et de lithium (69)(53)(70). On peut trouver ainsi des valeurs d'énergies associées aux mouvements des dipôles liés aux défauts ou aux impuretés.

Aucune étude de ce genre n'a été faite dans l'état monocristallin. D'une façon générale, l'influence des dopants sur les propriétés diélectriques des monocristaux de ZnO n'a pas été envisagée.

Par ailleurs, il est intéressant d'étudier le comportement diélectrique de ZnO en H.F.; on peut en particulier essayer de mettre en évidence des résonances piézoélectriques.

Les mesures diélectriques permettent en outre d'atteindre la conductivité par l'intermédiaire des pertes diélectriques, et il s'agit d'une conductivité en régime variable qui peut présenter des particularités.

Enfin des défauts d'homogénéité dans l'échantillon peuvent être mis en évidence par les mesures diélectriques.

2) Techniques de mesure

Les mesures ont toujours été faites sur les cristaux plats métallisés, le champ électrique appliqué étant parallèle à l'axe c . Nous avons utilisé deux appareillages distincts respectivement pour les mesures en basse fréquence et en haute fréquence.

a) Mesures B.F.

Ces mesures ont été faites à l'aide d'un pont Général Radio de précision, permettant de mesurer des capacités même avec des pertes très élevées, ce qui est le cas pour des échantillons relativement conducteurs. Le pont était alimenté par un générateur stabilisé en amplitude et en fréquence et le zéro était repéré à l'aide d'un amplificateur sélectif suivi d'un oscilloscope cathodique.

Les mesures ont été faites dans toute une gamme de températures grâce à une cellule de mesure du genre de la cellule de conductivité, mais en limitant les longueurs de fil afin de diminuer la capacité parasite, en parallèle avec la capacité à déterminer; la capacité parasite pouvait être évaluée par une mesure auxiliaire faite en supprimant l'échantillon.

b) Mesures H.F.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un Q-mètre par la méthode classique. Dans la recherche des résonances piézo-électriques on a employé la méthode de la "crevasse" utilisée couramment pour les cristaux de quartz. Cette méthode ne convient

bien que pour des résonances assez aiguës obtenues avec des corps fortement piézoélectriques; tel paraît être a priori le cas de ZnO.

L'étude a été faite ici seulement à la température ambiante afin que les fils d'amenée provenant de l'échantillon soient suffisamment courts pour limiter la valeur de la self et de la capacité parasites; il y a cependant toujours une telle self et une telle capacité; pour déterminer leurs valeurs et faire les corrections convenables, il suffit de faire deux mesures auxiliaires en enlevant l'échantillon et en le court-circuitant.

B - RESULTATS

Quelles que soient les quantités mesurées, on peut toujours en déduire, toutes corrections faites, les valeurs de C et $\text{tg } \delta$ pour l'échantillon. On peut alors en tirer les expressions de la constante diélectrique complexe relative $\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''$. On a en effet:

$$C = \frac{10^{-9}}{36 \pi} \quad \epsilon' \frac{S}{e} \quad ,$$

S étant la surface de l'échantillon et e son épaisseur; d'où

$$\epsilon' = 36 \pi \cdot 10^9 \frac{e}{S} C = 113 \cdot 10^9 \frac{e(m)}{S(m^2)} C(F) .$$

Par ailleurs $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ d'où

$$\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta = 113 \cdot 10^9 \frac{e(m)}{S(m^2)} C(F) \text{tg } \delta .$$

Ces quantités sont fonctions de la température et de la fréquence.

1) Etude de ϵ' .

Influence de la température

La figure 22 obtenue avec un échantillon dopé au lithium donne pour deux fréquences (1 kHz et 10 kHz) la variation de ϵ' en fonction de $1/T$. La variation est très remarquable: ϵ' croît avec T , très légèrement aux basses températures, rapidement aux températures plus élevées, surtout aux basses fréquences.

Influence de la fréquence

On voit sur la figure précédente que l'influence de la fréquence est très faible aux basses températures. Elle est plus importante aux températures élevées, la valeur de ϵ' diminuant quand la fréquence augmente. On a précisé la variation avec f dans une large gamme, à la température ambiante, pour l'échantillon précédent, sur la figure 23.

Influence de la concentration

La figure 24 relative à un échantillon moins dopé montre des phénomènes analogues aux précédents.

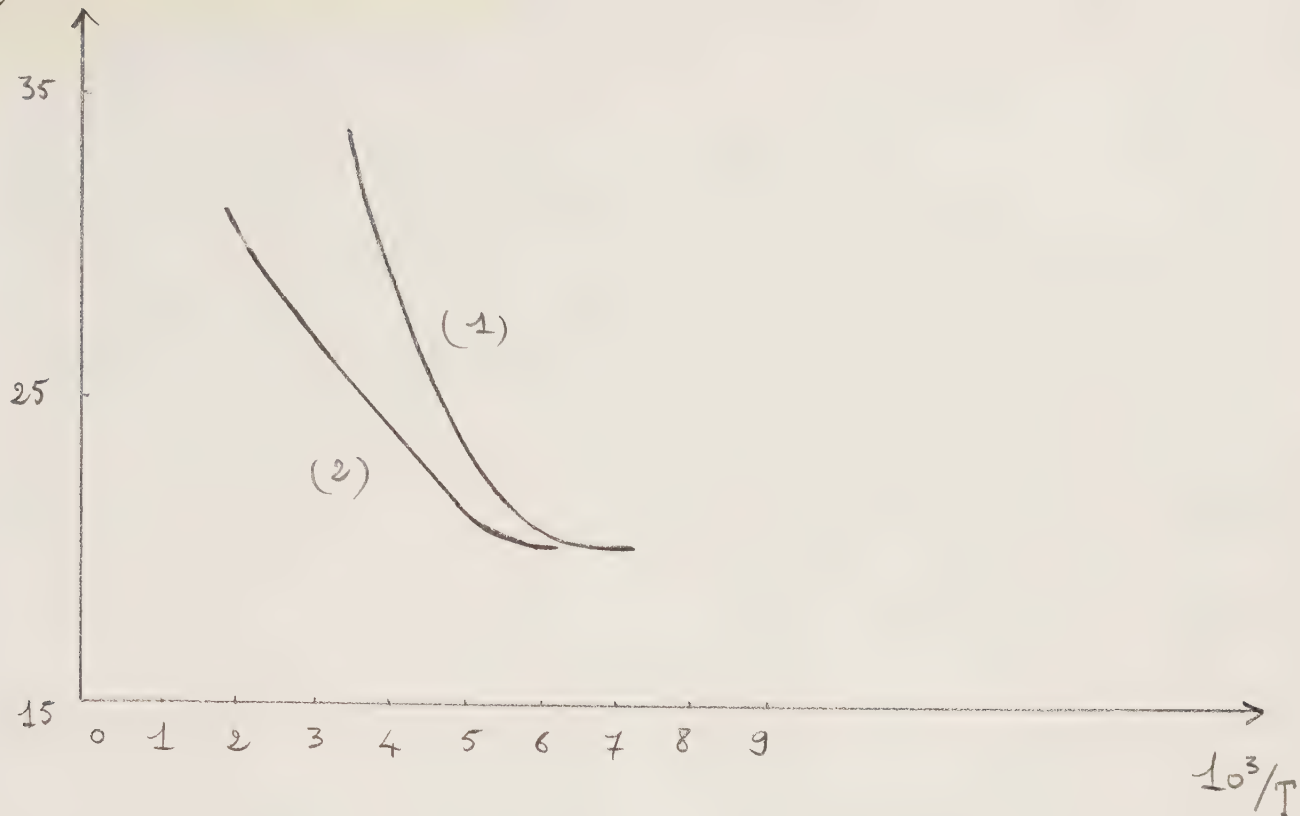
Influence de la nature du dopant

La figure 25 est relative à un échantillon dopé au cuivre; le comportement est toujours semblable.

2) Etude de ϵ''

On a représenté sur les figures suivantes $\log \epsilon''$ en fonction de $1/T$ pour deux fréquences.

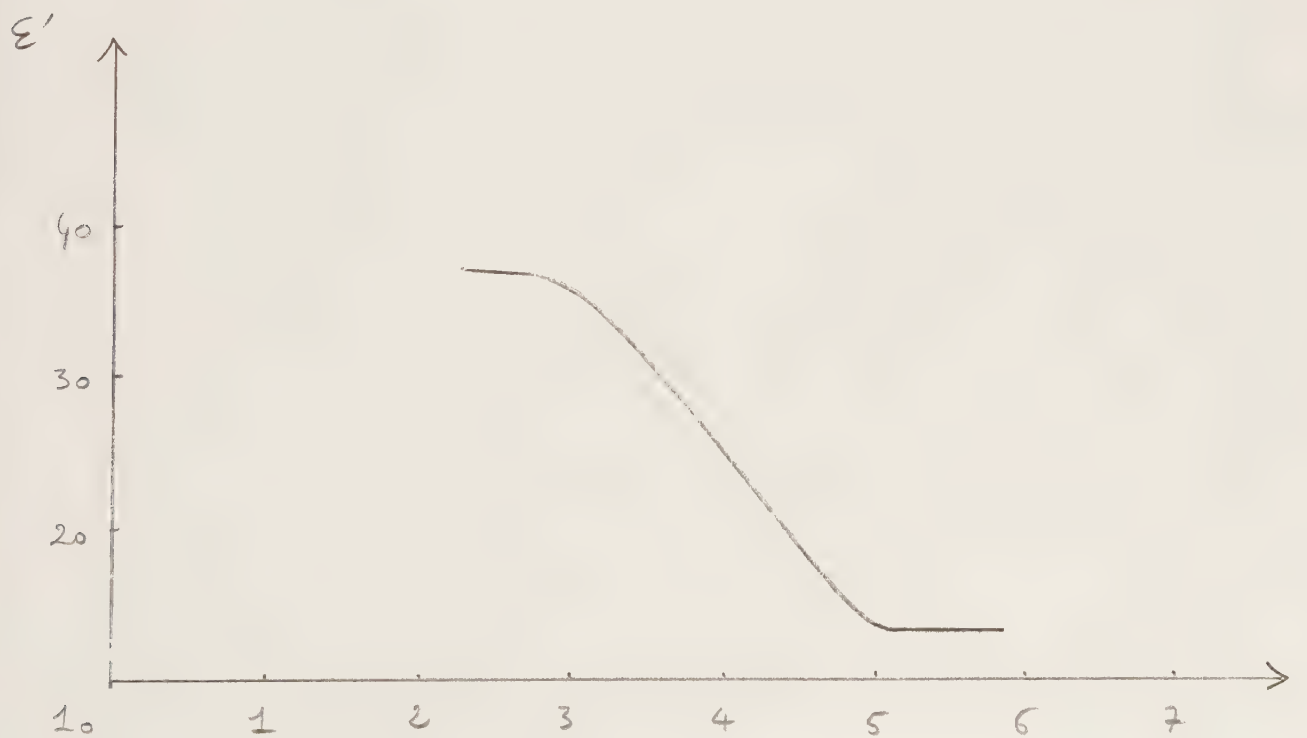
La figure 26 donne un exemple typique obtenu avec un échantillon dopé au lithium; la figure 27 relative à un autre échantillon met en évidence une absorption dipolaire Debye; la figure 28 montre pour le cuivre un comportement analogue à celui du lithium.



- FIGURE 22 -

ZnO dopé au lithium
($2,6 \times 10^{20} \text{ At/cm}^3$)

(1) $f = 1 \text{ kHz}$
(2) $f = 10 \text{ kHz}$



- FIGURE 23 -

ZnO dopé au lithium
($2,6 \times 10^{20} \text{ At/cm}^3$)

$\log f$

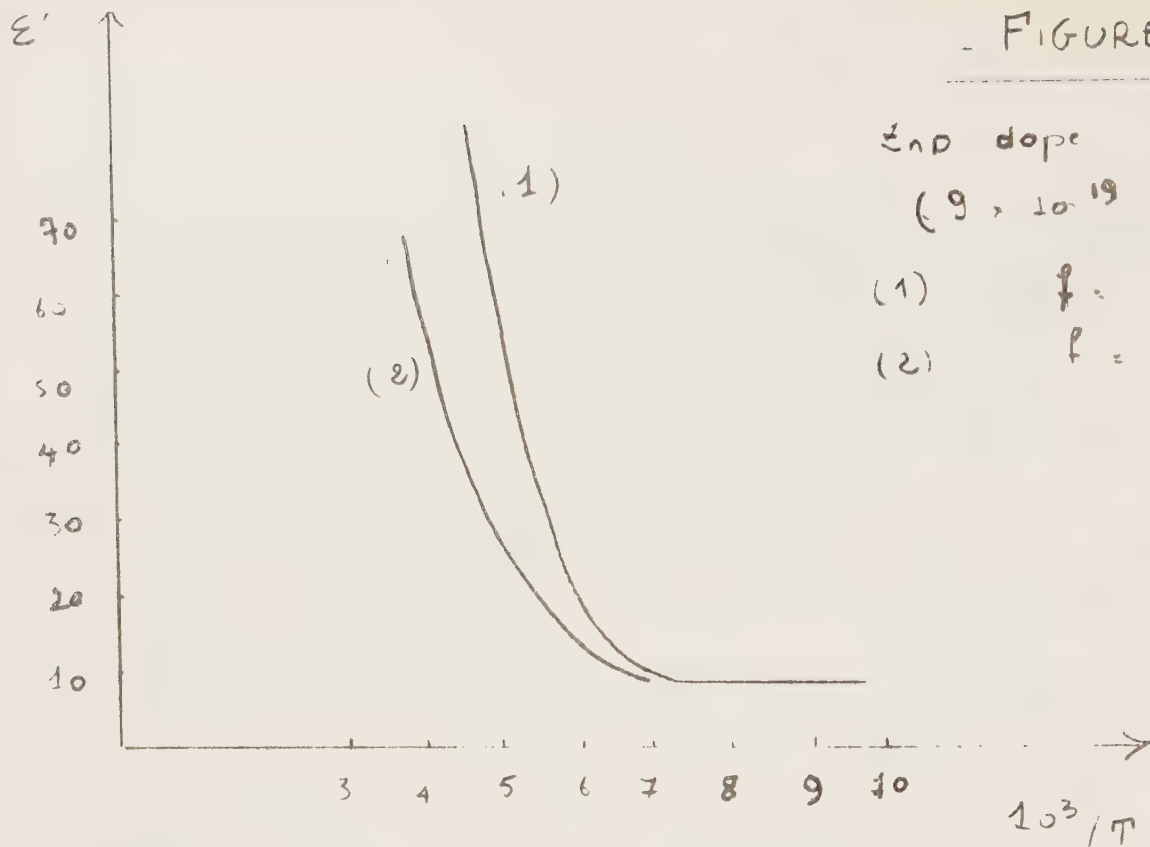


FIGURE 24.

ZnO dope - Lithium

($9 \times 10^{19} \text{ At/cm}^3$)

(1) $f = 1 \text{ kHz}$

(2) $f = 10 \text{ kHz}$

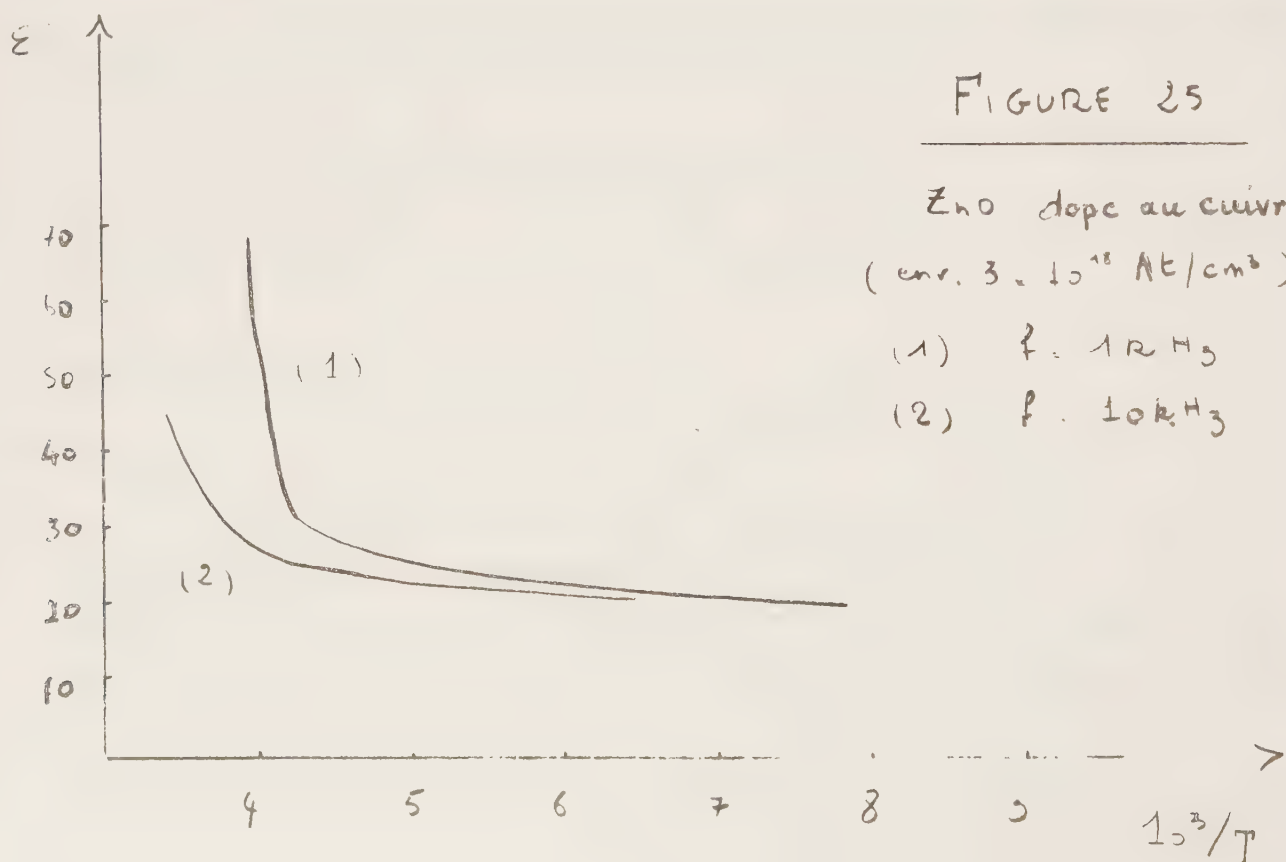


FIGURE 25

ZnO dope au cuivre.

(env. $3 \times 10^{18} \text{ At/cm}^3$)

(1) $f = 1 \text{ kHz}$

(2) $f = 10 \text{ kHz}$

FIGURE 26

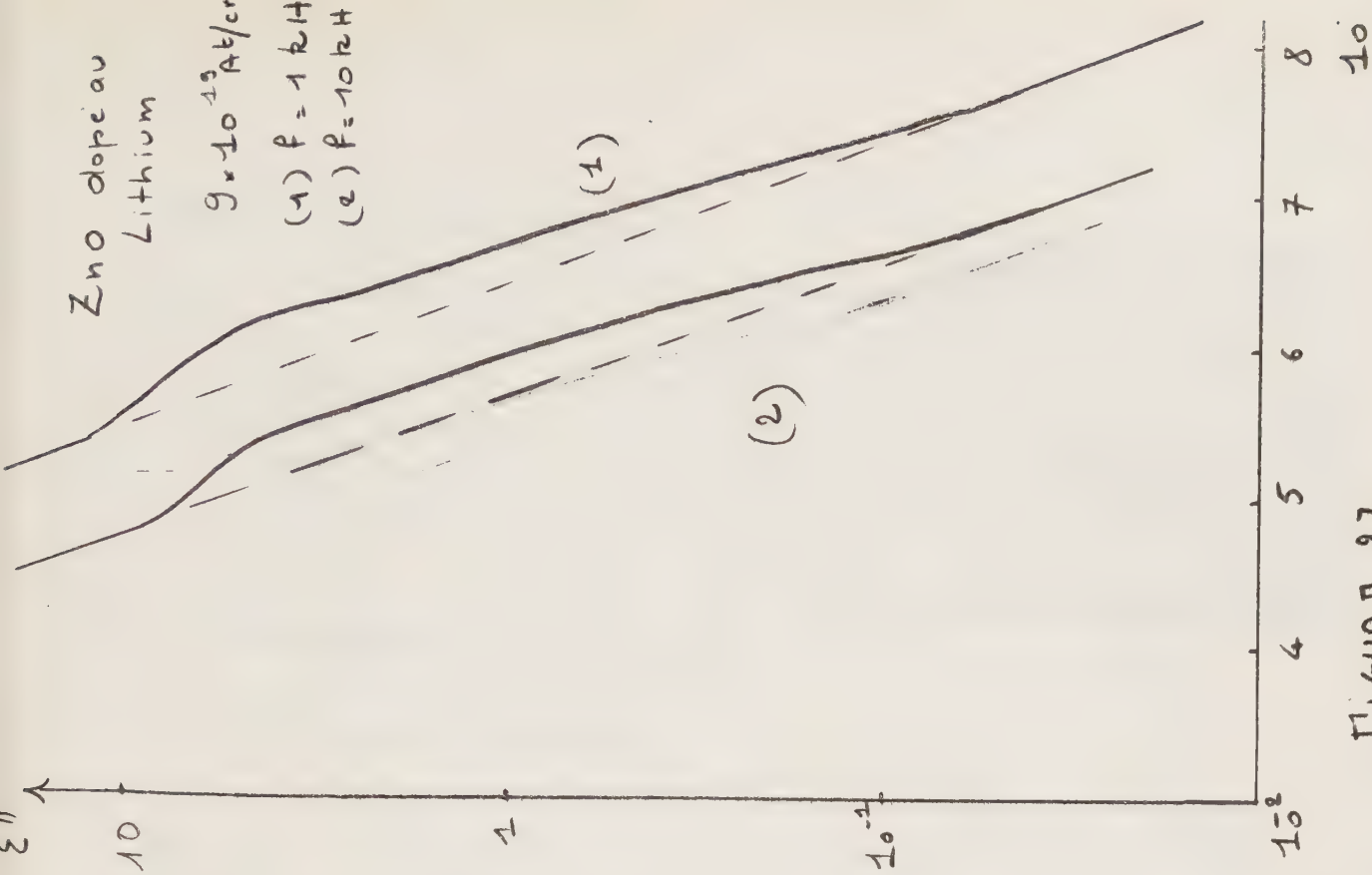
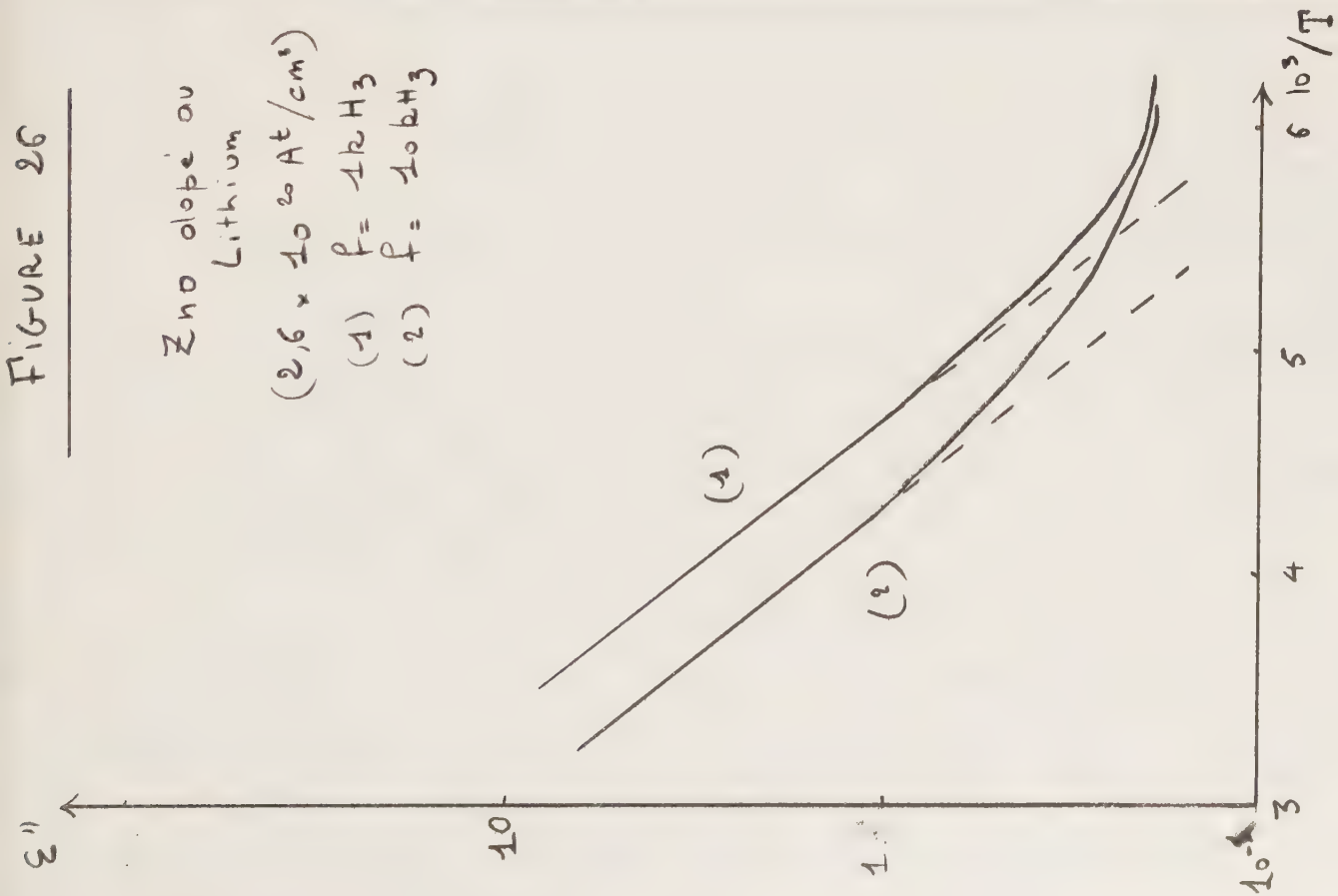


FIGURE 27

FIGURE 28 -

ZnO dopé au cuivre

(Env. 10^{18} At/cm³)

(1) $f = 1 \text{ kHz}$

(2) $f = 10 \text{ kHz}$

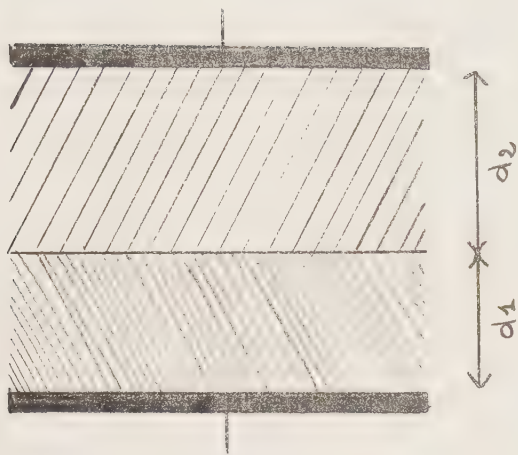
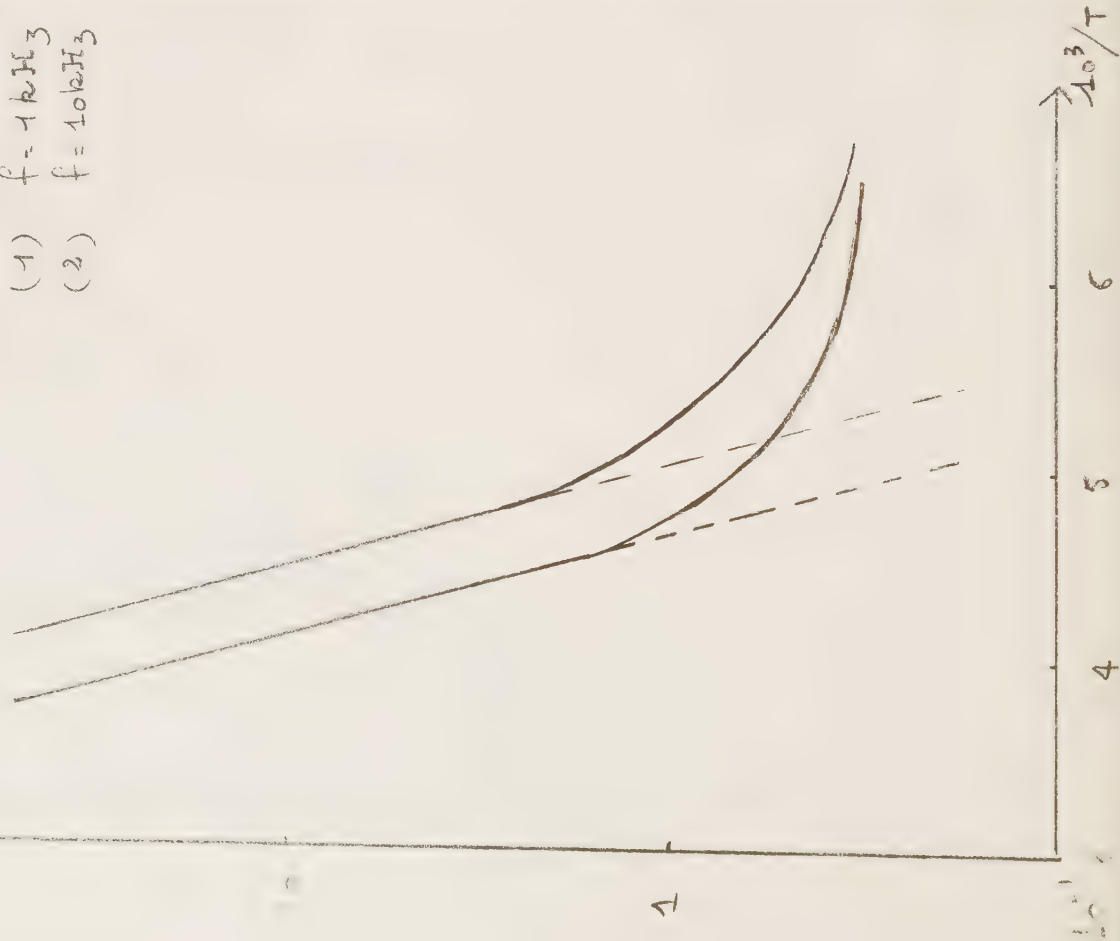


FIGURE 29 -

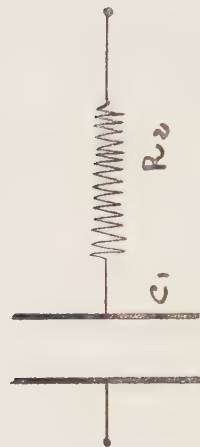


FIGURE 30 -

3) Résonances piézoélectriques

Au point de vue des résonances piézoélectriques on s'est inspiré des résultats de Bateman (71) sur les vitesses de propagation des ondes élastiques dans l'oxyde de zinc permettant de prévoir les zones de résonance. On n'a pas obtenu actuellement de résonance nette avec la méthode employée, mais on s'est borné à un travail exploratoire sommaire.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Considérations générales

Il faut d'abord bien mettre en évidence l'influence des porteurs, puisque les conductivités sont importantes. C'est en effet une des caractéristiques essentielles de nos échantillons.

D'une façon générale, la constante diélectrique ϵ est telle que

$$\vec{i} = \frac{10^{-9}}{36 \pi} \epsilon \frac{d\vec{\epsilon}}{dt}$$

$\vec{i}$ étant la densité de courant et $\vec{\epsilon}$ le champ électrique.

Dans le cas où il n'y a pas de porteurs, la constante diélectrique est liée à la polarisation diélectrique: $\epsilon_d = \epsilon'_d - j \epsilon''_d$, avec la notation complexe classique.

Nous allons voir que les mouvements de porteurs donnent une autre contribution, liée à la conductivité, $\epsilon_c = \epsilon'_c - j \epsilon''_c$, de sorte que finalement $\epsilon = \epsilon_d + \epsilon_c$.

Pour préciser ϵ_c , en se bornant à une théorie simplifiée, on tient compte de l'équation du mouvement d'un électron dans le champ $\vec{\epsilon}$ avec un temps de relaxation dû aux chocs τ . On suppose que la vitesse $\vec{v}$ s'annule au moment d'un choc; on a alors

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m^*} \vec{\epsilon} - \frac{\vec{v}}{\tau},$$

e étant la charge négative de l'électron.

En régime sinusoïdal, cette équation conduit à

$$\vec{v} = \frac{e \vec{\mathcal{E}}}{m^*} \frac{1}{1/\tau + j\omega} = \frac{e}{m^* j\omega} \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} \frac{1}{1/\tau + j\omega} ;$$

avec $\vec{i} = ne\vec{v}$, on trouve

$$\vec{i} = \frac{ne^2 \tau}{m^* (j\omega\tau + 1)} \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} = \frac{\nabla}{\omega(j\omega\tau + 1)} \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} ,$$

car la conductivité ∇ vaut

$$\frac{ne^2 \tau}{m^*}$$

D'où :

$$\mathcal{E}_c = \frac{36 \pi 10^9 \nabla}{\omega(j\omega\tau + 1)} = - \frac{36 \pi 10^9 \nabla}{\omega} \frac{(j + \omega\tau)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} .$$

Finalement

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}'_d - \frac{36 \pi 10^9 \nabla \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} ; \mathcal{E}'' = \mathcal{E}''_d + \frac{36 \pi 10^9 \nabla}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} .$$

Pratiquement, $\omega \tau$ est très inférieur à l'unité dans le domaine des fréquences radioélectriques et l'on peut prendre

$$(1) \quad \mathcal{E}' = \mathcal{E}'_d \quad (2) \quad \mathcal{E}'' = \mathcal{E}''_d + \frac{36 \pi 10^9 \nabla}{\omega} .$$

2) Interprétation des valeurs de $\mathcal{E}'$

La valeur de $\mathcal{E}'$ n'est donc pas liée directement à la conductivité. Cependant, les mécanismes de polarisation diélectrique simples ne paraissent pas capables d'expliquer les résultats obtenus: la polarisation électronique et la polarisation ionique ne donneraient pas de variation sensible de $\mathcal{E}'$ avec la température et avec la fréquence. Une polarisation dipolaire conduit bien par contre à une augmentation de $\mathcal{E}'$ avec la température si la fréquence

dépasse la fréquence moyenne de relaxation et ϵ' diminue bien quand la fréquence augmente. Mais le phénomène se présente un peu différemment; en outre, il a lieu à des fréquences anormalement basses et surtout il est beaucoup trop important pour pouvoir être attribué à un tel mécanisme dans un corps en principe non dipolaire comme l'oxyde de zinc.

Le résultat doit être expliqué par les écarts à l'homogénéité de la structure et par suite, des propriétés à travers l'échantillon, conduisant à un effet Maxwell-Wagner. L'explication peut être trouvée en admettant qu'il y a dans la couche des zones plus conductrices que d'autres; ce peut être un simple gradient de conductivité à travers la couche. Pour montrer l'incidence sur les propriétés diélectriques, on peut schématiser (fig.29) en admettant qu'il existe deux couches en série d'épaisseur d_1 et d_2 , avec des constantes diélectriques respectives $\epsilon_1 = \epsilon'_1 - j \epsilon''_1$ et $\epsilon_2 = \epsilon'_2 - j \epsilon''_2$. Il s'agit de déterminer la constante diélectrique apparente ϵ résultante.

Pour simplifier le calcul sans altérer l'allure générale du phénomène, on peut prendre $\epsilon''_1 = 0$ et $\epsilon'_2 = 0$. Cela revient à considérer le condensateur comme la juxtaposition d'une capacité pure et d'une résistance pure en série (fig.30).

Il est bien connu que cela équivaut à un condensateur avec pertes et l'on trouve en prenant

$$\epsilon''_2 = \frac{36 \pi \cdot 10^9 \nabla_2}{\omega}$$

et en posant $d_2/d_1 = m$:

$$(3) \quad \epsilon' = \frac{\epsilon'_1 (1+m)}{1 + \frac{\epsilon'^2_1 \omega^2 m^2}{(36)^2 \pi^2 10^{18} \nabla_2^2}}$$

$$(4) \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_1'^2 (1+m) \omega m}{36 \pi 10^9 \nabla_2 \left[1 + \frac{\varepsilon_1'^2 \omega^2 m^2}{(36)^2 \pi^2 10^{18} \nabla_2^2} \right]}$$

On voit bien d'après la formule (3) que lorsque la température augmente à fréquence fixe, l'augmentation de ∇ provoque une croissance de ε' et que lorsque ω augmente à température fixe ε' diminue.

Aux basses températures, ε' ne variant plus beaucoup ni avec la température, ni avec la fréquence, on peut admettre qu'on obtient véritablement ε'_j , la totalité de l'échantillon se comportant comme un diélectrique. Il est normal que l'on retrouve en gros la valeur correspondant aux basses températures aux températures élevées lorsqu'on augmente suffisamment la fréquence, car la conductivité n'intervient plus de façon sensible comme le montrent les formules.

La valeur de ε'_j ainsi trouvée est nettement supérieure au carré de l'indice de réfraction. Le résultat est tout à fait normal puisqu'à la polarisation électronique doit s'ajouter une forte polarisation ionique et atomique; il ne paraît pas y avoir d'anomalie à ce sujet. La conclusion essentielle concernant ε' est donc la mise en évidence de défauts d'homogénéité.

3) Interprétation des valeurs de ε'' .

La formule (2) montre qu'il y a une contribution de la conductivité à ε'' ; cette contribution doit être particulièrement importante aux températures élevées puisque la valeur de ∇ est alors importante; effectivement, la loi de variation de $\log \varepsilon''$ en fonction de $1/T$ est linéaire; on retrouve les résultats concernant la variation de la conductivité avec la température. Cependant, aux basses températures, la courbe de $\log \varepsilon''$ s'écarte du prolongement de la droite et l'on en déduit une valeur de ε'' faible, de

l'ordre de 0,2, peu variable avec la température.

Quand la fréquence varie, le comportement reste analogue, mais si ω augmente, la conductivité donne une contribution plus faible et effectivement, on a constaté que la zone de température où ϵ'' est contrôlé par la conductivité diminue. Là où la conductivité continue à être prépondérante, ϵ'' devrait varier comme $1/\omega$. La variation obtenue est en réalité un peu plus faible. Ceci s'explique par les considérations qui ont conduit à la formule (4) qui montre que ϵ'' varie moins vite que $1/\omega$; cependant, la pente des droites $\log \epsilon''$ en fonction de $1/T$ change très peu dans l'intervalle 1 kHz-10 kHz. ϵ''_j ne paraît pas varier davantage avec la fréquence qu'avec la température; ce résultat est logique.

La figure 27 fait apparaître un phénomène supplémentaire. Pour cet échantillon, d'ailleurs relativement conducteur de sorte que la droite de la représentation $\log \epsilon''$ en fonction de $1/T$ devrait s'étendre à toute la gamme de mesure, on remarque une zone où ϵ'' dépasse la valeur correspondant à la droite. Ce genre de phénomène a été obtenu sur divers échantillons.

ϵ''_d cesse dans cette zone d'être négligeable par rapport à ϵ''_c : il y a là une absorption dipolaire Debye liée à des imperfections ou à des impuretés. Au maximum de cette absorption,

ϵ''_d est de l'ordre de 5,25 à 1 kHz et 4,1 à 10 kHz, les températures T_m étant respectivement de l'ordre de 171 et 190° K. La formule habituelle reliant la fréquence ν à T_m :

$$\nu = A \exp - \frac{U}{k T_m}$$

donnerait ici une valeur de U de l'ordre de 0,3 eV. Ce résultat est très approximatif, une étude détaillée n'a pas été faite. On peut toutefois remarquer que les absorptions Debye les plus nettes sont obtenues sur des cristaux pas trop dopés, bien que la conductivité tende à masquer davantage cette absorption.

CONCLUSION

Les résultats essentiels obtenus dans ce travail sont les suivants :

On a mis en place deux techniques de préparation de monocristaux d'oxyde de zinc, l'une assez classique, l'autre encore peu utilisée et qui a été employée systématiquement. Des cristaux de formes et de dimensions très variées ont été obtenus suivant les conditions. On a introduit un procédé nouveau de dopage de ces cristaux, d'emploi assez général, qui a été appliqué au cas des éléments accepteurs.

Différentes techniques de contrôle des échantillons ont été utilisées. On a contrôlé la structure aux rayons X et l'état de surface des échantillons par des expériences de chemisorption et de photodésorption. On a pu doser dans certains cas les impuretés par voie chimique.

Nous avons étudié pour la première fois diverses propriétés électroniques de monocristaux obtenus par cristallisation à partir d'une phase liquide. Nous avons retrouvé sur les cristaux non dopés des propriétés électriques analogues à celles qui sont obtenues avec les cristaux usuels, mais les études essentielles ont porté sur le rôle des accepteurs. On a interprété les résultats en faisant appel au diagramme des niveaux d'énergie liés aux impuretés et aux imperfections cristallines. On a mis nettement en évidence le rôle important des impuretés acceptrices sur la conductivité. On a obtenu à la température ambiante des résistivités exceptionnellement élevées pour des monocristaux (plus de 10^{11} ohm. cm) par rapport à ce qui a été indiqué par les précédents chercheurs.

Il n'est pas exclu que l'on puisse obtenir des cristaux

de type p en introduisant davantage de dopant, mais nous avons voulu limiter notre étude aux concentrations d'impuretés pas trop élevées afin d'éviter des modifications de structures trop importantes du réseau de l'oxyde de zinc.

Dans les études optiques, on a mis nettement en évidence dans l'infra-rouge la diminution considérable du nombre de porteurs provoquée par le dopage aux accepteurs et on a confirmé que le réseau n'était pas sensiblement modifié par cette introduction.

On a trouvé par ailleurs une bande d'absorption dans le proche infra-rouge due aux impuretés acceptrices (maximum d'absorption vers $15000-16000 \text{ \AA}$), particulièrement intense dans le cas du cuivre. Il a été mis en évidence d'autre part que le seuil de la bande principale d'absorption ultra-violette est décalé vers les grandes longueurs d'onde par l'introduction des impuretés.

On a trouvé que cette bande se prolongeait dans le visible, parfois très loin, avec une absorption moindre, le phénomène s'accroissant avec la concentration des dopants. Il est à noter que les cristaux très dopés sont absorbants dans tout le spectre; ils sont d'ailleurs nettement colorés; les échantillons au cuivre sont presque noirs.

On a pu effectuer pour la première fois une étude diélectrique de monocristaux d'oxyde de zinc à des températures relativement élevées et jusqu'aux basses fréquences grâce au dopage. On a ainsi pu déceler une absorption dipolaire Debye due aux défauts et aux impuretés, rappelant celle qui a été obtenue sur les poudres.

On a mis enfin en évidence par la méthode diélectrique des inhomogénéités de structure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- G. HEILAND, E.MOLLWO, et F. STOCKMANN, Solid State Phys.8,1959, 191.
- (2)- J.P. SUCHET , Chimie Physique des Semi-conducteurs,Dunod,Paris 1962, 177.
- (3)- D. BERLINCOURT,H. JAFFE et L.R. SHIOZAWA,Phys.Rev.129,1963,1009.
- (4)- N.B. HANNAY, Semiconductors, Ed.Reinhold, New-York, 1959, 300.
- (5)- W. RUPPEL,H.J. GERRITSEN et A. ROSE, Helv.Phys.Act.30,1957,495.
- (6)- R. FAIVRE, Thèse, Paris 1943.
- (7)- C.A. HOGARTH, Nature, 161, 1948, 60.
- (8)- H.J. ALLSOPP et J.P. ROBERTS, Trans.Far.Soc. 55,1959,1386.
- (9)- O. FRITSCH, Ann. Physik, 22, 1935, 375.
- (10)- J.J. LANDER, J.Phys.Chem.Sol. 15, 1960, 324.
- (11)- G.B. GARRETT, Advances in Electronics and Electron Physics Acad. Press. XIV, 1961, 25.
- (12)- THOMAS, J. Phys.Chem.Sol. 3, 1957, 229.
- (13)- J. SCHNEIDER et O. SCHIRMER, Z.Naturf.A,18, 1963, 20.
- (14)- G. BOGNER, J.Phys.Chem.Sol. 19, 1961, 235.
- (15)- G. BOGNER et E. MOLLWO, J.Phys.Chem.Sol. 6, 1958, 136.
- (16)- E. SCHAROWSKY, Z. Physik 135, 1953, 318.
- (17)- R.W. POHL, Z.Physik 155, 1959, 120.
- (18)- H. RUPPRECHT, J. Phys.Chem.Sol. 6, 1958, 144.
- (19)- E. MOLLWO, Photoconductivity Conference, Atlantic City 1944 Wiley, New-York, 1956, 509.
- (20)- A.R. HUTSON , Phys.Rev. 108, 1957, 222.
- (21)- J.W. NIELSEN et E.F. DEARBON, J.Phys.Chem. 64, 1960, 1762.
- (22)- F.A. KROGER, Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Pub. Amsterdam 1963.
- (23)- KUBO, J.Phys.Soc.Japan 16, 1961, 2358.
- (24)- K. HAUFFE et C. GENSCH, Z.phys.Chem. 195, 1950, 116.
- (25)- K. HAUFFE et A.L. VIERK,Z.phys.Chem. 196, 1950, 160.
- (26)- H.J.KRUSEMEYER, Bul. Am.Phys.Soc. 3, 1958, 218.
- (27)- S.E. HARRISON, Phys.Rev. 93, 1953, 53.

- (28)- E.A. NIEKISCH, Ann.Physik (6) 15, 1955, 279.
- (29)- G. HEILAND, J.Phys.Chem.Sol. 6, 1958, 155.
- (30)- THUILLIER, Thèse, Paris 1958.
- (31)- D.B. MEDVED, Phys.Chem.Sol. 20, 1961, 255.
- (32)- P. HARRISON, G.A. JEFFREY et J.R. TOWNSEND, Acta Crystallogr. 11, 1958, 552.
- (33)- G.S. ARCHARD, Acta Crystallogr. 6, 1953, 654.
- (34)- R.B. HELLER, J.App.Phys. 21, 1950, 1283.
- (35)- G.P. MOHANTY et L.V. AZAROFF, J.Chem.Phys. 35, 1961, 1268.
- (36)- R. PAPPALARDO, J.Mol. Spectroscop. 6, 1961, 554
- (37)- H.J. ALLSOPP, The Analyst, 82, 1957, 474.
- (38)- THOMAS, J.Phys.Chem.Sol. 9, 1959, 31.
- (39)- DEREN, HABER et WILKOWA, Z.Phys. 155, 1959, 453.
- (40)- A. CIMINO, E. MOLINARI, F. GRAMAROSSA, G. GHERSINI, J.Catalys. 1, 1962, 275.
- (41)- E. HAHN, J.App.Phys. 22, 1951, 855.
- (42)- P.H. MILLER, Phys.Rev. 60, 1941, 890.
- (43)- H. UCHIDA et Y. OGINO, Bull.Chem.Soc.Jap. 29, 1956, 1, 174.
- (44)- J. DEREN, J. HABER, et T. WILKOWA, Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci. Chim.Geol.Geogr. 6, 1958, 4, 245.
- (45)- J. RUDOLPH, Z.Naturf. 14a 1959, 727.
- (46)- VLADIMIROVNA, E. Kh. ENIKEEV, G.M. ZHABROVA, L.J.A. MARGOLIS, Dokl.Akad. Nauk.SSSR, 131, 1960, 342.
- (47)- G. HEILAND, Z.Phys. 148, 1957, 15.
- (48)- K. HAUFFE et J. BLOCK, Z.Phys.Chem.(Leipzig) 196, 1951, 438.
- (49)- G.M. SCHWAB, M. RAU et S. EHRENSTORFER, Proc. 4th Internat. Symp. Reactiv. Solids, Elsevier, Amsterdam.
- (50)- A.R. HUTSON, Bull.Am.Phys.Soc. 2, (2), 1957, 56.
- (51)- A.R. HUTSON, Phys.Chem.Sol. 8, 1959, 467.
- (52)- A.R. HUTSON, J.App.Phys.Supp. 32, N°10, 1961, 2287.
- (53)- Mlle BLANCHARD "Contribution à l'étude de l'oxyde de zinc par la méthode diélectrique", Thèse, Rennes 1960
- (54)- H.Y. FAN, Rep.Progr.Phys. 19, 1956, 107.
- (55)- E. MOLLWO, Reichsber.Phys. 1, 1944, 1.
- (56)- E. MOLLWO, Z.angew.Physik 6, 1954, 257.
- (57)- R. ARNETH, Naturw. 45, 1958, 282.

- (58)- R. ARNETH, Diplôme (1955) et Thèse (1959) Erlangen.
- (59)- H.A. PAPAIZIAN, A. FLINN et D. TRIVICH , J.Electrochem.Soc.
104, 1957, 84.
- (60)- A. PFAHNL, J.Electrochem.Soc., 110, 1963, 381.
- (61)- B. ANDRESS, Z.Phys. 170, 1962, 1.
- (62)- D.G. THOMAS, J.Phys.Chem.Sol. 10, 1959, 47.
- (63)- REINHOLD et ARNETH, Z.Phys. 155, 1959, 595.
- (64)- J. JAUMANN et R. KESSLER, Z.Naturf. 11a, 1956, 387.
- (65)- DIETZ, HOPFIELD et THOMAS, Suppl.J.App.Phys.32,1961,2282.
- (66)- LANGTON et MATTHEWS, Brit.J.App.Phys.9, 1958, 453.
- (67)- R. FREYMAN, Cahiers de Physique 67, 1956, 20.
- (68)- R. ROHMER et R. FREYMAN, J.Phys.Rad. 16,1955,39.
- (69)- M. BLANCHARD et M. MARTIN, J.Phys.Rad.19,1958,677.
- (70)- M. BLANCHARD et M. MARTIN, Arch.Sci.Genève 11,1958,53.
- (71)- T.B. BATEMAN, J.App.Phys.33, 1962, 3309.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	
A - Généralités sur l'oxyde de zinc.....	1
B - La résistivité de l'oxyde de zinc	2
C - But du travail	5
 CHAPITRE I - FABRICATION DES MONOCRISTAUX	
A - Méthode de Scharowsky	8
B - Procédé de Nielsen et Dearborn	10
C - Traitement sous atmosphère d'oxygène	12
D - Introduction d'impuretés	13
E - Métallisation	14
 CHAPITRE II - CONTROLE DES ECHANTILLONS	
A - Chemisorption et photodésorption de l'oxygène	15
B - Contrôle aux rayons X	17
C - Analyse spectroscopique des impuretés	18
D - Analyse chimique	19
 CHAPITRE III - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	
A - Mesure de la conductivité	23
B - Résultats	25
C - Interprétation des résultats	27
D - Discussion	30
 CHAPITRE IV - PROPRIETES OPTIQUES	
A - Mesure de l'absorption optique	36
B - Résultats	38
C - Discussion et interprétation des résultats	41
 CHAPITRE V - MESURES DIELECTRIQUES	
A - Principes généraux	45
B - Résultats	47
C - Interprétation des résultats.....	49
 CONCLUSION	 54
BIBLIOGRAPHIE.....	56
TABLE DES MATIERES	59

Vu :

Les Membres du Jury :

Signé:

M.M. G. MESNARD

R. UZAN

G. ASCH

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences:

Signé:

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer:

LYON, le 22 Février 1964

Le Recteur ,

Président du Conseil de l'Université ,

Signé:

P. LOUIS

